

На правах рукописи

Чапская Анастасия Юрьевна

**Получение керамических пигментов на основе
шпинелей методом самораспространяющегося
высокотемпературного синтеза**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2007

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета и в Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Верещагин Владимир Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Гузеев Виталий Васильевич

Доктор технических наук, профессор

Плетнев Петр Михайлович

Ведущая организация:

Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН,
г. Томск

Защита состоится «10» мая 2007г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050 г.Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

Тел. – (83822)563169, факс – (83822)564320

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « » апреля 2007г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В химической технологии шпинелевых пигментов в настоящее время используются различные способы получения конечного продукта. Основными из них являются керамический или печной и золь-гель методы. Все эти методы связаны со значительными затратами энергии, большими временами синтеза, наличии стадии совместного соосаждения двух- и трехвалентных ионов металлов с образованием малорастворимых осадков (золь-гель метод), необходимостью измельчения спеков до мелкодисперсного состояния. Наряду с перечисленными методами, все больший интерес исследователей вызывает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Технология СВС обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными и позволяет радикально удешевить получение тугоплавких материалов. Такой процесс, основанный на использовании внутренней химической энергии системы, позволяет проводить синтез при высоких температурах, малых временах синтеза, незначительных энергетических затратах. Простота оборудования, возможность синтеза больших количеств продукта необходимой гранулометрии и экологическая чистота процесса также указывают на целесообразность использования этого метода.

В настоящее время предпринимались попытки получения шпинельсодержащих пигментов методом СВС, однако систематических исследований в этом направлении не проводилось. Получаемые продукты в большинстве случаев формировались в виде плотных спеков. В связи с этим, представляет интерес осуществить синтез в таком режиме, который позволил бы получить пигменты с хорошими цветовыми характеристиками в мелкодисперсном состоянии, исключая трудоемкую стадию измельчения. Поэтому изучение процессов СВ-синтеза керамических пигментов, условий их образования со структурой шпинелей, влияние ее на цветность имеет большое научное и практическое значение.

Работа, положенная в основу диссертации, выполнена по планам НИР Томского политехнического университета и Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН в рамках государственных научных программ:

2005-2007 гг. – Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минералогического сырья и продуктов на их основе;

2004-2006 гг. – Получение, свойства и применение органических, неорганических и композиционных материалов.

Объект исследования – пигменты на основе шпинелей.

Предмет исследования – физико-химические процессы формирования фазового состава, структуры и свойств пигментов, полученных СВС-методом.

Цель работы. Разработка составов и технологии получения шпинелей с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработать составы и технологические режимы получения методом СВС порошкообразных пигментов шпинельного типа.
2. Определить оптимальные условия их получения.
3. Исследовать состав, структуру и физико-химические свойства полученных пигментов.
4. Изучить влияние различных добавок на фазовый состав, структуру и цветность пигментов.
5. Изучить термическую устойчивость и цветовые характеристики пигментов.
6. Разработать составы композиций с использованием пигментов для получения цветных красок, эмалей для керамического производства.

Научная новизна.

1. Установлено, что в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза шпинелей при послойном горении в воздухе, окисление алюминия протекает через стадии: алюмотермическую реакцию с оксидами металлов и простое окисление алюминия.
2. Установлено, что продукты сгорания оксидов металлов переменной валентности и порошка алюминия содержат преимущественно шпинели, устойчивые до температуры 1500°C.
3. Установлено, что фазовый состав продуктов синтеза в железо-, кобальт-, никельсодержащих пигментах представлен твердыми растворами шпинелей. Металл, образующийся в результате алюмотермической реакции, покрыт оксидной оболочкой и не ухудшает качество цвета пигментов.
4. Установлено, что если в исходной смеси при постоянном содержании других компонентов отношение $Al_2O_3:Al > 7$, то реакция СВС не инициируется, при отношении $Al_2O_3:Al < 5$ происходит оплавление смеси за счет увеличения температуры синтеза до 2000°C и выше. Оптимальным является отношение $Al_2O_3:Al \sim 6 \div 7$, при котором образуются мелкодисперсные порошкообразные пигменты.

Практическая ценность работы.

Разработаны составы и технологии получения железо-, кобальт-, никельсодержащих пигментов шпинельного типа методом СВС, устойчивых до 1500°C. Определены оптимальные условия синтеза и оптимальные составы, позволяющие получать пигменты чистых тонов.

Разработаны составы для подглазурных и надглазурных красок на основе шпинельсодержащих пигментов синих, зеленых и черных тонов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на Пятом семинаре СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение” (Новосибирск, 2005), на III Всероссийской конференции молодых ученых, в рамках Российского научного форума с международным участием “Демидовские чтения” “Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии” (Томск, 2006), на VII Всероссийской научно-практической конференции аспирантов и студентов “Химия и химическая технология в XXI

веке”, (Томск, 2006), на XII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых “Современные техника и технологии” (Томск, 2006), на XIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых “Современные техника и технологии” (Томск, 2007), а также на научных семинарах кафедры Технологии силикатов ТПУ и в Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

На защиту выносятся:

- составы и технологические особенности получения железо-, кобальт-, никельсодержащих пигментов шпинельного типа.
- механизм процесса образования шпинелей при послойном горении в воздухе.
- фазовый состав, кристаллическая структура и свойства полученных пигментов.
- технология получения пигментов шпинельного типа с использованием СВС-метода.
- составы надглазурных, подглазурных красок и глазурей на основе шпинельсодержащих пигментов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 2 статьи в центральной печати, 1 положительное решение по заявке на изобретение, 6 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

Автор выражает признательность к.т.н., с.н.с. Н.И. Радищевой за оказанную помощь, ценные советы и консультации при выполнении работы.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация изложена на 183 страницах машинописного текста и состоит из четырех глав и основных выводов, содержит 55 рисунков, 19 таблиц и 8 таблиц приложения. Список литературы насчитывает 157 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы, определены цели и задачи работы, показана научная новизна, отражены основные научные результаты и практическая значимость исследования.

Первая глава (*Керамические пигменты и способы их получения*) носит обзорный характер, в ней рассмотрены основы синтеза керамических пигментов. Описана классификация пигментов по типам их кристаллических решеток, предложенная С.Г.Тумановым и расширенная Пищем И.В., а также представлены основные виды кристаллических структур, в том числе и структура шпинели.

Показана актуальность получения тугоплавких соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Отмечено, что окраска пигментов зависит от ионов хромофоров, входящих в состав структуры пигментов. В минералах, в том числе и в шпинелях, как известно, основными хромофорами являются ионы переходных металлов: Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{2+} , V^{3+} , Cu^{2+} и др. Они имеют неполностью завершенную электронную оболочку и обладают высокой поляризационной

способностью. Окрашенность их будет изменяться в зависимости от поляризуемости кислорода, входящего в комплексы ионов переходных металлов: CoO_4 , CoO_6 , NiO_4 , NiO_6 , CrO_4 и др.

На основании критического анализа литературных данных показана целесообразность использования СВС-метода для получения керамических пигментов шпинельного типа, сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе (Характеристика исходных материалов, методы и методики исследования) дана характеристика исходных материалов и применяемых методов исследования. При выполнении работ использовались реактивы марок “ХЧ” и “ЧДА” и порошки алюминия АСД-4 и магния МПФ-3.

Микроструктуру синтезированных пигментов исследовали с помощью световой микроскопии (МИМ-8, Unimet, Axiovert 200M) и растровой электронной микроскопии (Camebax), на нем же выполняли микрорентгеноспектральный анализ. Термическое окисление веществ изучали на термоанализаторе SDT Q600 фирмы “TA-Instruments” в интервале температур 25-1500°C в воздушной среде со скоростью нагрева 10°C/мин. Максимальную температуру взаимодействия измеряли вольфрам-рениевой термопарой, помещенной в центр образца. Идентификацию полученных пигментов проводили при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-УМ1 (фильтрованное CoK_α -излучение) и инфракрасной спектроскопии в области 4000-400 см^{-1} на ИК-Фурье спектрометре “Nicolet-5700” на приставке диффузного отражения в КВг. На спектрофотометре “Спекорд М-40” в диапазоне длин волн 350-800 нм были сняты спектры отражения пигментов. Показаны методики расчета характеристик цвета и параметров кристаллической решетки. Гранулометрический анализ пигментов проводился на приборе 029М для определения зернового состава формовочных материалов. Испытания на микротвердость проводили на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50 г.

Приведена методика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических пигментов.

Представлена и обоснована структурно-методологическая схема работы.

В третьей главе (Физико-химические процессы синтеза шпинелевых пигментов при СВС-методе.) исследован процесс синтеза железо-, кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинельного типа в установке постоянного давления методом СВС, представлены результаты исследований термической устойчивости, формирования структуры и фазового состава продуктов горения, показаны механизмы протекающих реакций.

Кобальтсодержащие пигменты шпинельного типа, обладающие высокой термической устойчивостью, обычно получают путем прокаливания оксидов металлов или их солей в печах при высоких температурах ($\approx 1300^\circ\text{C}$). Используя в качестве исходного компонента порошок металлического алюминия, синтез шпинелей можно проводить методом СВС.

Для получения пигментов темно-синего цвета исследован процесс синтеза алюмокобальтовой шпинели системы $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$, исходная шихта которой состоит из следующих компонентов (мас.%): Al_2O_3 55 – 65; CoO 25-35

и Al 9-12. Реакция протекает при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Al} \sim 6$. Количественное соотношение компонентов шихты определялось условиями протекания синтеза в режиме послойного горения, в результате которого получают пигмент синего цвета.

Как видно из рис.1, процесс синтеза методом СВС в системе $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ протекает в течение 3,5 минут и достигает максимальной температуры синтеза - 1400°C .

По данным рентгенофазового анализа (рис.2), в продуктах синтеза, наряду с алюмошпинелью кобальта (две модификации), присутствуют оксид алюминия и кобальт. На рис.3. а, б также обнаруживаются три фазы: CoAl_2O_4 , Al_2O_3 и Co. Исследование микроструктуры продукта указывает на присутствие в составе

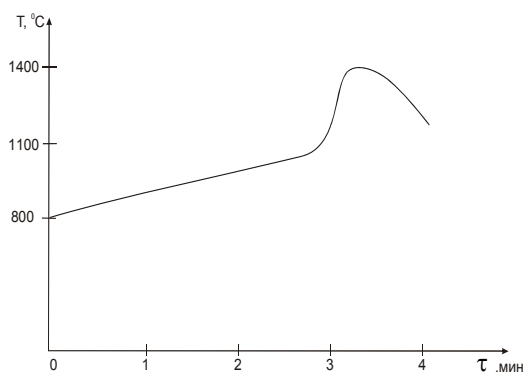


Рис. 1. Термограмма СВС-процесса смеси Al_2O_3 62,5%, CoO 26,8%, Al 10,7% (мас.) – пигмент СК.

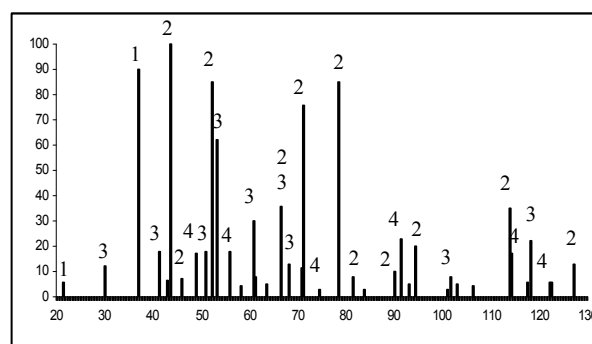


Рис.2. Штрихрентгенограмма продуктов синтеза СВС-методом пигмента СК (шихта состава Al_2O_3 62,5%, CoO 26,8%, Al 10,7% мас.), где CoAl_2O_4 –1, 2, Al_2O_3 –3, Co –4.

четвертой фазы – тонкой оксидной оболочки CoO на частицах металлического кобальта (рис.3. б), не фиксированной РФА.

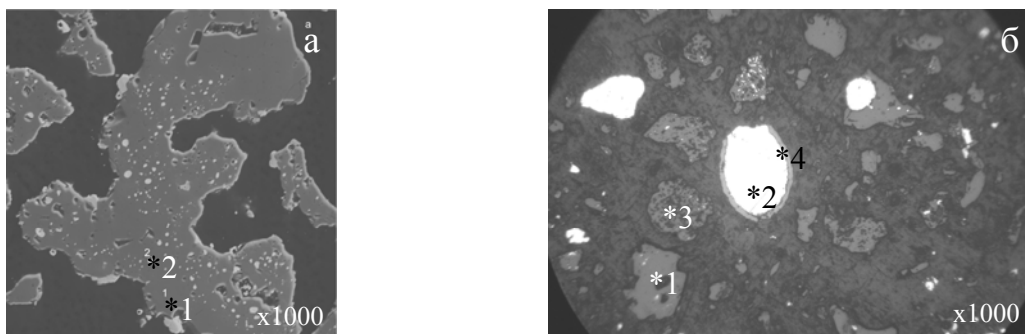


Рис.3. Микрофотографии структур пигментов, синтезированных в системе $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$:
а) растровое изображение;
б) оптическое изображение частиц пигмента, где 1- CoAl_2O_4 , 2- Co, 3- Al_2O_3 , 4- CoO .

Пигмент, полученный на основе оксидов алюминия и кобальта, имеет темно-синий цвет и используется как базовый.

Для улучшения цветовых характеристик и усиления интенсивности протекающих процессов в исходную смесь Al_2O_3 , Co_2O_3 , Al вводили различные добавки: ZnO , MgO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Cr_2O_3 и другие.

При введении в исходную шихту оксида ZnO происходит улучшение цвета пигментов.

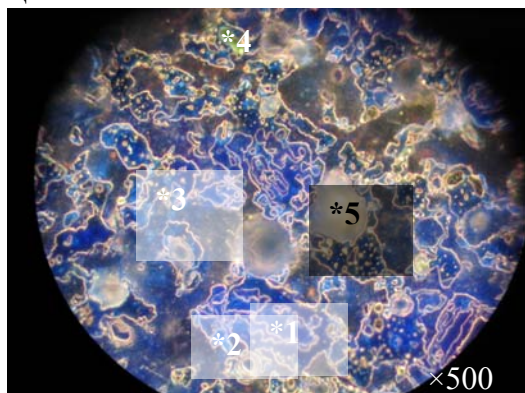


Рис.4. Микрофотография структуры кобальт-цинкового пигмента (УКЦ-3, система $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$), (Axiovert 200M, поляризованный свет):
1- CoAl_2O_4 , 2- $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, 3- CoO , 4- $\text{CoO} \cdot x\text{ZnO}$, 5-пора.

Исследование микроструктуры продукта указывает на присутствие в его составе двух видов шпинелей: алюмокобальтовой ($a=8,104\text{\AA}$) и алюмоцинкокобальтовой ($a=8,08\text{\AA}$), отличающихся по цвету, что подтверждается и рентгенофазовым анализом. Кроме того, имеется некоторое количество металлического Co . Обнаружены (рис.4.) незначительные вкрапления малахитово-зеленого цвета, что, по-видимому, связано с образованием твердого раствора $\text{CoO} \cdot x\text{ZnO}$, возникающего в результате термической

диссоциации ZnCo_2O_4 во время синтеза.

ИК-спектроскопический метод анализа указывает на то, что при введении оксида цинка происходит уменьшение в системе свободного оксида алюминия (рис.5. кривая 2). Так, значительно уменьшается пик поглощения при 883 см^{-1} , связанный с валентными колебаниями связи $\nu(\text{Al-O})$ в Al_2O_3 . Наряду с полосами поглощения в областях $561,9\text{ см}^{-1}$ и $664,4\text{ см}^{-1}$, обусловленных колебаниями связей октаэдрически координированного алюминия $[\text{AlO}_6]$ и тетраэдрического кобальта $[\text{CoO}_4]$ соответственно, во втором образце появляются колебания связей при $532,5\text{ см}^{-1}$ и $465,5\text{ см}^{-1}$ тетраэдрического цинка $[\text{ZnO}_4]$.

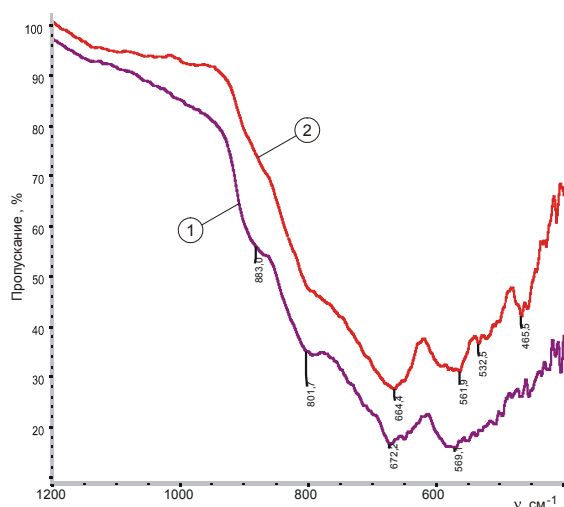


Рис.5. ИК-спектры пигментов, полученных СВС-методом:
1-пигмент СК (система $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$),
2-пигмент УКЦ-2 (система $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$).

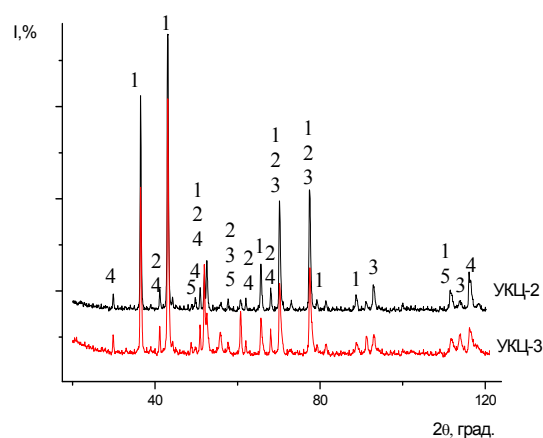


Рис.6. Дифрактограммы продуктов СВ- синтеза пигментов:
УКЦ-2 (добавка ZnO 2,89 % мас.), УКЦ-3 (добавка ZnO 13,13 % мас.), где
 CoAl_2O_4 –1, ZnAl_2O_4 –2, ZnCo_2O_4 –3, Al_2O_3 –4, Co –5.

При частичном замещении оксида кобальта на оксид цинка, по данным рентгенофазового анализа, образуется наряду с CoAl_2O_4 ZnAl_2O_4 (рис.6.), причем с увеличением содержания оксида цинка в исходной шихте в продуктах синтеза также наблюдается рост интенсивности линий, характерных для алюмоцинковой шпинели.

Комплексный термический анализ, проведенный на термоанализаторе SDT Q600, (рис.7.) показывает последовательность реакций, протекающих в результате синтеза. На кривой ДТА при $655,5^\circ\text{C}$ и $866,5^\circ\text{C}$ наблюдаются эндозффекты, связанные с плавлением алюминия и разложением оксидов кобальта. Окисление алюминия сопровождается выделением тепла и увеличением массы и происходит в два этапа: при 928°C (алюмотермическая реакция) и 973°C (окисление алюминия).

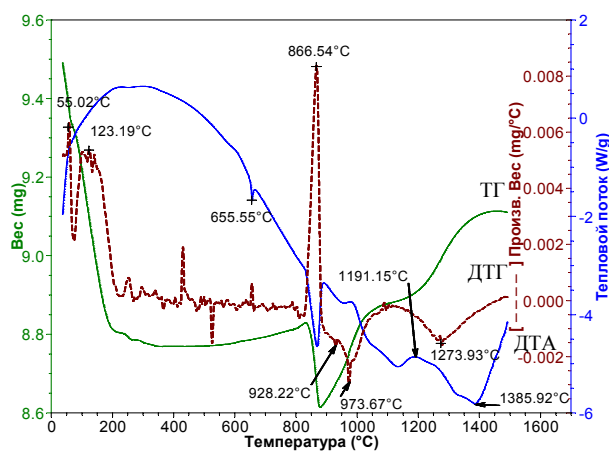
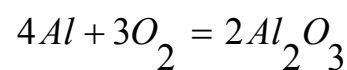
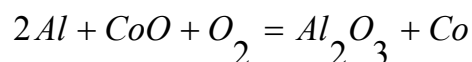


Рис. 7. Кривые ТГ, ДТГ, ДТА комплексного термического анализа исходной смеси пигмента УКЦ-3, состоящего из Al_2O_3 , Co_2O_3 , ZnO , Al .

Образование ZnAl_2O_4 начинается при 1150°C , причем с увеличением содержания ZnO величина экзоэффекта возрастает. Параллельно протекает реакция диффузионного окисления кобальта при 1270°C .



Далее образуется CoAl_2O_4 . Синтезированный пигмент имеет

ультрамариновый цвет.

Введение оксида магния также приводит к улучшению цветовых характеристик пигментов. Причем, увеличение содержания MgO изменяет цвет пигмента на более светлый.

ИК-спектроскопический метод анализа указывает на то, что наблюдается классический ИК-спектр структуры шпинели (рис.8. кривая 1). Так, практически исчезает пик, связанный с валентными колебаниями связи $\nu(\text{Al-O})$ в Al_2O_3 . Колебания связей ионов магния в данном случае совпадают с колебаниями связи ионов алюминия. В результате синтеза дополнительно образуется алюмомагниева шпинель.

В пигменте УКЦМ-1 проявляются колебания связи тетраэдрического цинка ($505,4\text{ см}^{-1}$, $466,8\text{ см}^{-1}$) (Рис.8. кривая 2). С увеличением содержания MgO в системе, наблюдается сдвиг полос поглощения в высокочастотную область. Это говорит о том, что между шпинелями образуются твердые растворы замещения состава $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{Al}_2\text{O}_4$. Микрорентгеноспектральный анализ подтверждает это.

Для увеличения интенсивности протекаемых процессов синтез проводили с сильными окислителями – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NaNO_3 (для сравнения). В

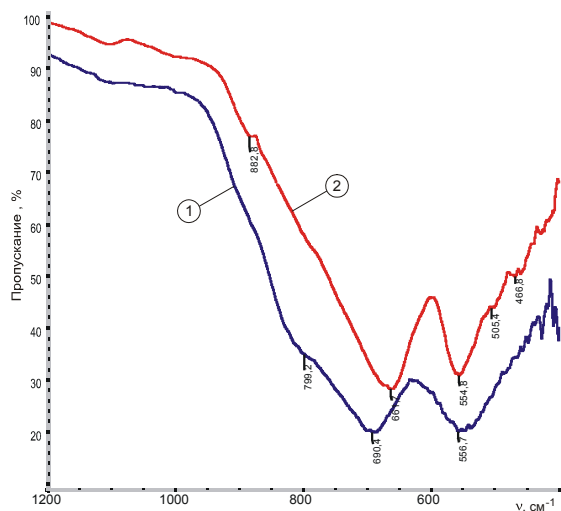


Рис.8. ИК-спектры пигментов, полученных СВС-методом:

1– пигмент УКЦМ (система $\text{MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$),
2–пигмент УКЦМ-1 (система $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$).

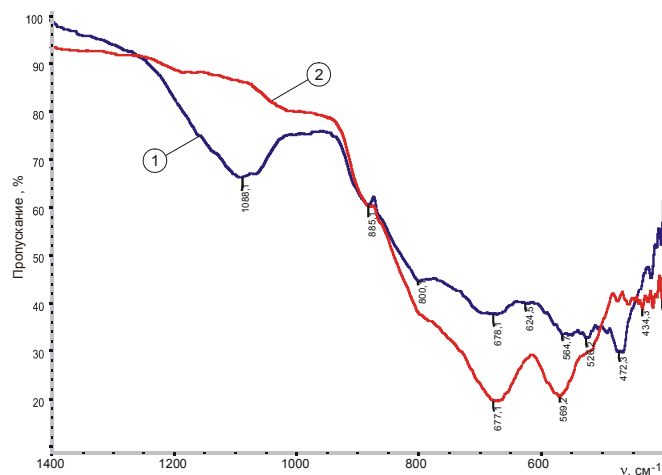


Рис.9. ИК-спектры пигментов:

1- пигмент УКЦ-2 (система $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$), NaNO_3 ,
2- пигмент УКЦМ-2 (система $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$),
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Исследование микроструктуры продукта подтверждает присутствие в составе соли алюмината натрия (рис.10.а), что не желательно, так как цвет пигмента ухудшается. Замена NaNO_3 на $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дает лучшие результаты. Наряду с алюмокобальтовой шпинелью присутствует алюмомагниева шпинель, сохраняются вкрапления металлического кобальта, фиксируются области легкоплавкой тройной эвтектики (рис.10.б.).

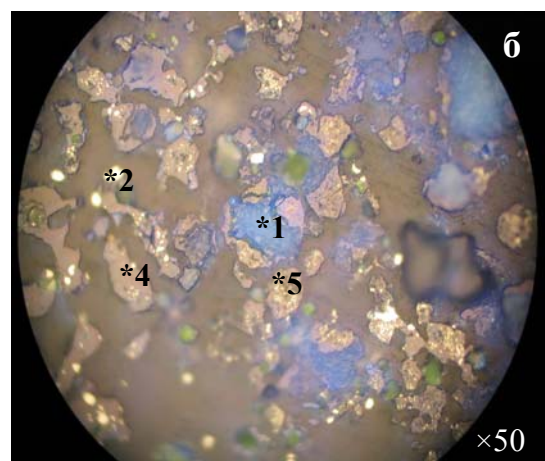
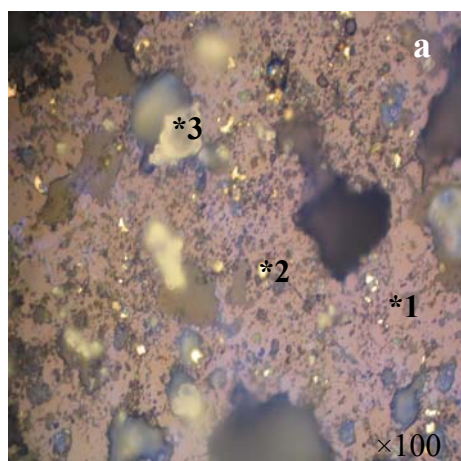


Рис.10. Микрофотографии структур синтезируемых пигментов: а)- пигмент УКЦ-2Na, (система $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, с добавкой NaNO_3), б)-пигмент УКЦМ-2 с добавкой $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (система $\text{MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$) (Axiovert 200M):

1-алюмокобальтовая шпинель, 2-кобальт металлический, 3-алюминат натрия, 4-алюмомагниева шпинель, 5-тройная эвтектика.

Для увеличения термичности системы добавляли металлический Mg, при этом образовывалась шпинель состава $Mg_xZn_yCo_{(1-x-y)}Al_2O_4$, что оказывало хорошее влияние на цветность пигментов и позволяло проводить синтез не только с Co_2O_3 , но и с более устойчивым оксидом кобальта – Co_3O_4 .

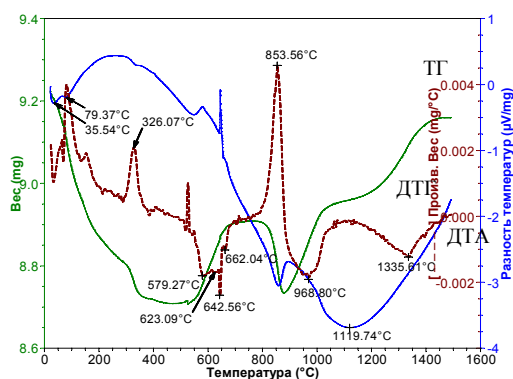


Рис.11. Кривые ТГ, ДТГ, ДТА комплексного термического анализа смеси Al_2O_3 , Co_3O_4 , Al , ZnO , Mg , $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, пигмент УКЦМ-3.

образца, относящийся к твердофазному окислению магния (термитная реакция): $3Mg + CoO + O_2 = 3MgO + Co$

Резкий пик при $642^\circ C$ указывает на горение магния.

Разложение Co_3O_4 протекает при $853,5^\circ C$ с поглощением тепла. Окисление алюминия происходит при $968^\circ C$. Образование шпинели начинается при температуре $1120^\circ C$. При $1335^\circ C$ наблюдается процесс окисления кобальта.

Микрорентгеноспектральный анализ подтверждает образование шпинели состава $Co_{1-x}Mg_xAl_2O_4$.

С целью расширения палитры огнестойких керамических пигментов шпинельного типа в составе шихт на основе шпинелей $MgO-Al_2O_3$ и $CoO-Al_2O_3$ вводились оксиды CrO_3 и Cr_2O_3 . Известно, что для хрома степень окисления может изменяться от 0 до +6. Если степень окисления хрома равна $3+$, то координационное число Cr^{3+} равно 6 и строение комплексов – октаэдрическое. Для Cr^{6+} характерно координационное число, равное 4, и тетраэдрическое строение комплексов. В зависимости от степени окисления и координационного числа иона-комплексобразователя цвет, вызываемый кислородными соединениями хрома, может меняться от зеленого до розового.

Так, синтез в системе $ZnO-CoO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ с различным содержанием Cr_2O_3 приводит к образованию пигментов сине-зеленой окраски за счет Cr^{3+} , имеющего октаэдрическое окружение атомами кислорода.

В результате синтеза образуются твердые растворы между алюмокобальтовой шпинелью и хромошпинелью кобальта. Замена более легкого атома алюминия на более тяжелый атом хрома (при увеличении содержания Cr_2O_3) приводит к сдвигу полос поглощения на ИК-спектре в низкочастотную область (рис.12.). Другим подтверждением образования твердых растворов является смещение дифракционных максимумов в сторону меньших углов (рис.13.). Параметр a элементарной ячейки кубической сингонии кристаллической решетки шпинелей системы $ZnO-CoO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ с

Дифференциально-термический анализ (рис.11.) состава, содержащего дополнительно металлический магний и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, показывает, что при нагревании происходит потеря поглощенной и кристаллизационной воды, входящей в структуру соли магния (в два этапа). В температурном интервале от $300^\circ C$ до $400^\circ C$ протекает реакция разложения нитрата магния.

При $579^\circ C$ наблюдается экзоэффект, сопровождающийся увеличением массы

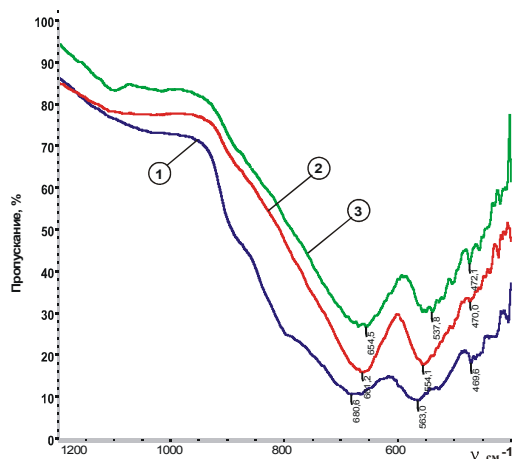


Рис.12. ИК-спектры пигментов системы $\text{ZnO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$:
1- УКЦХ (Cr_2O_3 4,68%), 2- УКЦХ-1 (Cr_2O_3 20,53%),
3- УКЦХ-2 (Cr_2O_3 30,22%).

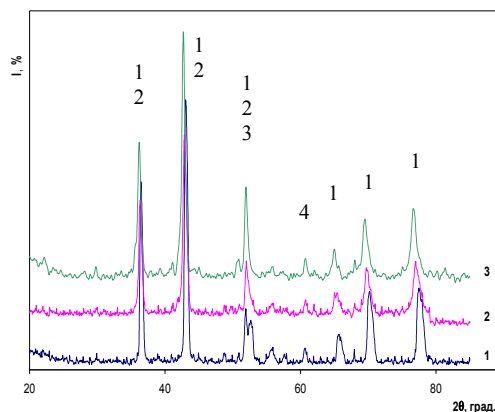


Рис.13. Рентгенограммы пигментов системы $\text{ZnO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$:
1- УКЦХ (Cr_2O_3 4,68%), 2- УКЦХ-1 (Cr_2O_3 20,53%),
3- УКЦХ-2 (Cr_2O_3 30,22%), где 1- CoAl_2O_4 , 2- ZnAl_2O_4 ,
3- ZnCo_2O_4 , 4- Co .

увеличением концентрации Cr^{3+} , замещающего Al^{3+} , также возрастает (табл.1).

Таблица 1 - Параметр элементарной ячейки кубической сингонии кристаллической решетки алюмоцинкокобальтовой шпинели в зависимости от содержания Cr_2O_3 в составе шихты пигментов

пигмент	УКЦ-2	УКЦХ	УКЦХ-1	УКЦХ-2
Содержание Cr_2O_3 (% мас.)	0,00	4,68	20,53	30,22
a, Å	8,080	8,107	8,113	8,159

Микроструктура пигмента УКЦХ-2 в системе $\text{ZnO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена на рис.14. Из рисунка видно, что пигмент в основном состоит из

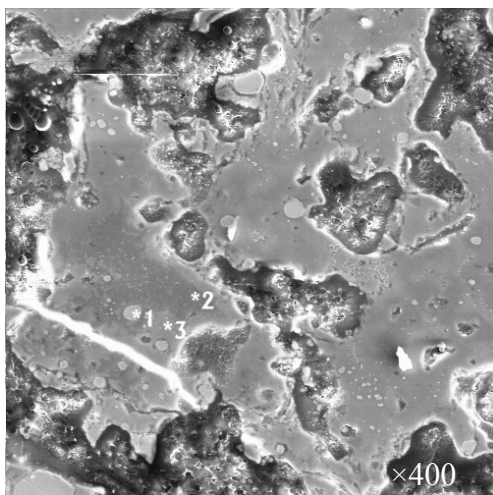


Рис.14. Микрофотографии структуры пигмента УКЦХ-2 системы $\text{ZnO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного методом СВС, где 1- Co , 2- $\text{CoAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, 3- $\text{CoAl}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ ($y>x$).

алюмохромокобальтовой шпинели с менее (точка 2) и более обогащенными хромом (точка 3) областями. Встречаются включения металлического кобальта (точка 1). Микрорентгеноспектральный анализ также подтверждает образование твердых растворов. Наряду со шпинелью обнаруживаются незначительное количество Al_2O_3 и частицы металлического кобальта.

Полученные пигменты имеют сине-зеленую окраску.

Используя оксиды алюминия и хрома (Al_2O_3 , Cr_2O_3), СВС методом были получены пигменты розового цвета. Рентгенофазовый анализ показал, что полученное соединение в пигменте РК – корунд. ИК-спектроскопия также подтверждает это (рис.15, кривая 1). В кристаллической решетке корунда

(Al_2O_3) происходит замена ионов Al^{3+} на ионы Cr^{3+} наблюдается уменьшение длины химической связи между Cr^{3+} и O^{2-} , что приводит к росту энергии расщепления поля лигандов и обуславливает переход зеленого цвета в красный.

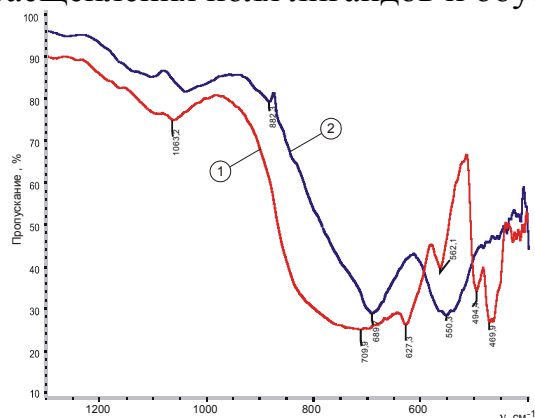


Рис.15. ИК-спектры розовых пигментов: 1-РК (корунд), 2-РШ-1(шпинель).

см^{-1} и при $689,7 \text{ см}^{-1}$ -тетраэдрически координированных ионов магния и хрома (рис.15 кривая 2).

Для получения зеленых пигментов были исследованы системы, содержащие оксид никеля. Зеленые пигменты были получены в системах $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-MgO-NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, сине-зеленые – в системе $\text{ZnO-NiO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Образование алюмоникелевой шпинели происходит при более высокой температуре, чем алюмокобальтовой. Так, СВ-синтез, проведенный в системе $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ при тех же условиях, что и $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$ (пигмент СК) не привел к

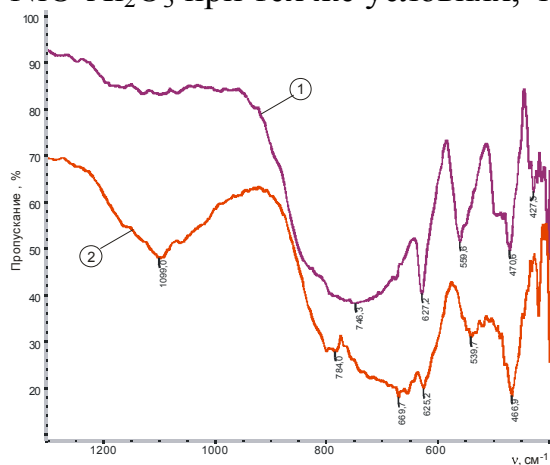


Рис.16. ИК-спектры пигментов
1.-пигмент Н-1, система $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, 2.-пигмент Н-2, система $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ (избыток Al)

образованию NiAl_2O_4 . ИК-спектроскопический и рентгенофазовый анализы указывают на образование в системе корунда, полосы поглощения которого проявляются при $746,3 \text{ см}^{-1}$, $627,2 \text{ см}^{-1}$, $559,6 \text{ см}^{-1}$ и $427,5 \text{ см}^{-1}$ (Рис.16. кривая 1). Кроме того, по данным РФА, в продуктах синтеза содержится оксид никеля NiO и металлический никель. Наблюдаются небольшие количества интерметаллида Ni_5Al_3 и высокоглиноземистой фазы $\text{NiAl}_{26}\text{O}_{40}$.

Увеличение термичности состава за счет увеличения содержания

металлического алюминия также не приводит к образованию чистой шпинели NiAl_2O_4 (пигмент Н-2). Так, на ИК-спектре (Рис.16. кривая 2) в продуктах синтеза присутствует фаза корунда. Кроме того, наблюдаются полосы поглощения, характерные для иона $(\text{AlO}_2)^-$ при $1099,0 \text{ см}^{-1}$. При $669,7 \text{ см}^{-1}$ проявляются колебания тетраэдрического никеля $[\text{NiO}_4]$, а при $539,7 \text{ см}^{-1}$ – октаэдрического алюминия $[\text{AlO}_6]$, относящиеся к шпинели NiAl_2O_4 . Наряду с нормальной шпинелью, присутствует и обращенная, на что указывают полосы

поглощения при $784,0 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям тетраэдрического алюминия $[\text{AlO}_4]$. Введение в состав шихты дополнительно оксида ZnO не улучшает качество пигмента. ИК-спектр пигмента НЦ аналогичен спектру Н-2. Цвет пигментов серый.

Одновременное увеличение содержания оксида никеля и металлического алюминия приводит к образованию алюмоникелевой шпинели в виде слитка.

Для получения мелкодисперсных пигментов чистых тонов вводили модифицирующие добавки. Так, в качестве окислителя использовали $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для улучшения цветового тона и расширения цветовой палитры пигментов применялись добавки ZnO , MgO , Cr_2O_3 . Для увеличения термичности составов применялся металлический Mg . Оксид хрома Cr_2O_3 способствовал также увеличению интенсивности протекающих процессов. Цвет полученных пигментов зеленый.

На рисунке 17 представлена микроструктура пигмента ЗЦНХ-3, система $\text{ZnO-NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащего дополнительно оксид Cr_2O_3 , который способствует образованию хромошпинелей цинка, магния и никеля состава $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Cr}_2\text{O}_4$. Из рисунка видно, что образующиеся хромошпинели вступают во взаимодействие с частицами Al_2O_3 и на их поверхности образуют твердые растворы алюмошпинелей цинка, магния и никеля $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Al}_2\text{O}_4$, как бы разрушая поверхность оксида алюминия. По данным рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов в продуктах синтеза образуются алюмо- и хромошпинели цинка и никеля, кроме того содержится корунд (Al_2O_3), незначительное количество металлического никеля и его оксида. Так же встречается фаза интерметаллида Ni_2Al_3 . Изредка присутствует высокоглиноземистая фаза метастабильного соединения $\text{NiAl}_{26}\text{O}_{40}$.

Комплексный термический анализ пигмента ЗНХ, состав шихты которого состоит из смеси Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ni_2O_3 , Al , (рис.18.) показывает, что синтез пигмента начинается с алюмотермической реакции (Al с NiO) при температуре $900,63^\circ\text{C}$ и окисления алюминия при $972,04^\circ\text{C}$ (кривая ДТА).

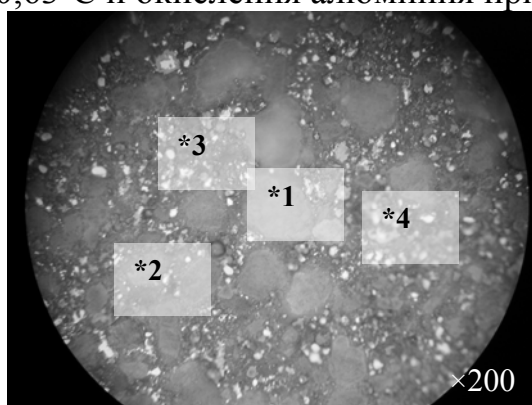


Рис.17. Микрофотография структуры пигмента ЗЦНХ-3, система $\text{ZnO-NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, (Axiovert 200M) 1- Al_2O_3 , 2- $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$, 3-Ni, 4- $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

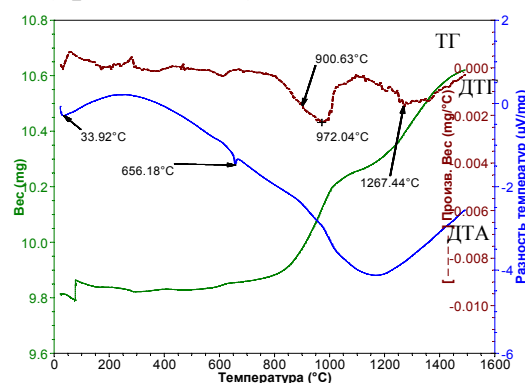


Рис.18. Кривые ТГ, ДТГ, ДТА комплексного термического анализа смеси Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ni_2O_3 , Al , пигмент ЗНХ

Синтез хромо- и алюмошпинелей с оксидом Cr_2O_3 начинается при 1150°C . Далее при температуре $1267,44^\circ\text{C}$ наблюдается незначительное

нарастание массы, что, по-видимому, связано с окислением никеля, выделившегося во время синтеза.

Синтез пигментов на основе оксидов Ni_2O_3 и Co_2O_3 приводит к образованию твердых растворов шпинелей сине-зеленой гаммы.

Кроме того, было изучено влияние оксида железа Fe_2O_3 на цветность пигментов в системах $\text{FeO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{FeO-ZnO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Получение насыщенной черной окраски, выдерживающей высокие температуры - сложная задача. При обжиге (до 1300°C) большинство существующих пигментов приобретают коричневый цвет.

Для этой цели в состав шихт совместно вводились оксиды кобальта и железа. Незначительное замещение в кобальтсодержащих шпинелях CoO на FeO придает синим пигментам красивый, слегка сероватый оттенок (пигмент КЖЦМ). ИК-спектроскопический анализ указывает на то, что продукт синтеза имеет структуру шпинели, о чем свидетельствуют колебания связей октаэдрически координированного алюминия при $552,3\text{ см}^{-1}$ и тетраэдрически координированных железа и кобальта при $674,2\text{ см}^{-1}$ (Рис.19. кривая 1).

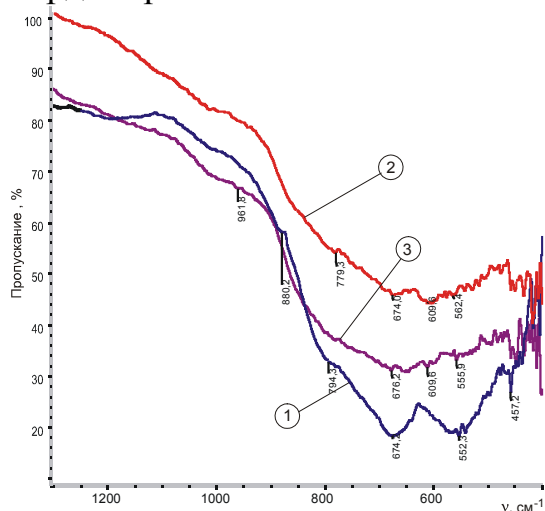


Рис.19. ИК-спектры пигментов: 1- пигмент КЖЦМ, синий (система $\text{MgO-ZnO-FeO-CoO-Al}_2\text{O}_3$); 2- пигмент КМЖ, черный (система $\text{MgO-FeO-CoO-Al}_2\text{O}_3$); 3- пигмент КЖ, черный (система $\text{FeO-CoO-Al}_2\text{O}_3$).

Наблюдаются незначительные полосы поглощения при $880,2\text{ см}^{-1}$ и $794,3\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям связи Al_2O_3 и обращенной шпинели. Микрорентгеноспектральный анализ подтверждает образование шпинели, представляющей собой твердый раствор алюмошпинелей. Также присутствует металлический кобальт и фаза $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$. Однако, как видно из рис.20, обнаруживаются области богатые содержанием железа и имеющие коричневый оттенок, что, по-видимому, связано с увеличенным содержанием в составе FeAl_2O_4 по сравнению с CoAl_2O_4 .

В системах $\text{FeO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-FeO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ получены черные пигменты. Постепенное замещение в составе исходной шихты Co_2O_3 на Fe_2O_3 приводит к тому, что в синтезируемых пигментах увеличивается доля фаз феррита кобальта CoFe_2O_4 и Fe_3O_4 . Все пигменты имеют насыщенный черный цвет, причем с увеличением содержания Fe_2O_3 (до содержания $\text{FeO:CoO} = 1:1$), цвет пигментов становится более черным. Дальнейшее увеличение Fe_2O_3 нецелесообразно, так как при температуре более 1100°C во время синтеза происходит диссоциация Fe_3O_4 на Fe_2O_3 , что ухудшает цветовые характеристики пигмента. Это, по-видимому, связано также и с наличием в составе продукта обращенной шпинели (Рис.19. кривые 2 и 3), колебания связи которой проявляются при $779,3\text{ см}^{-1}$ и $609,6\text{ см}^{-1}$.

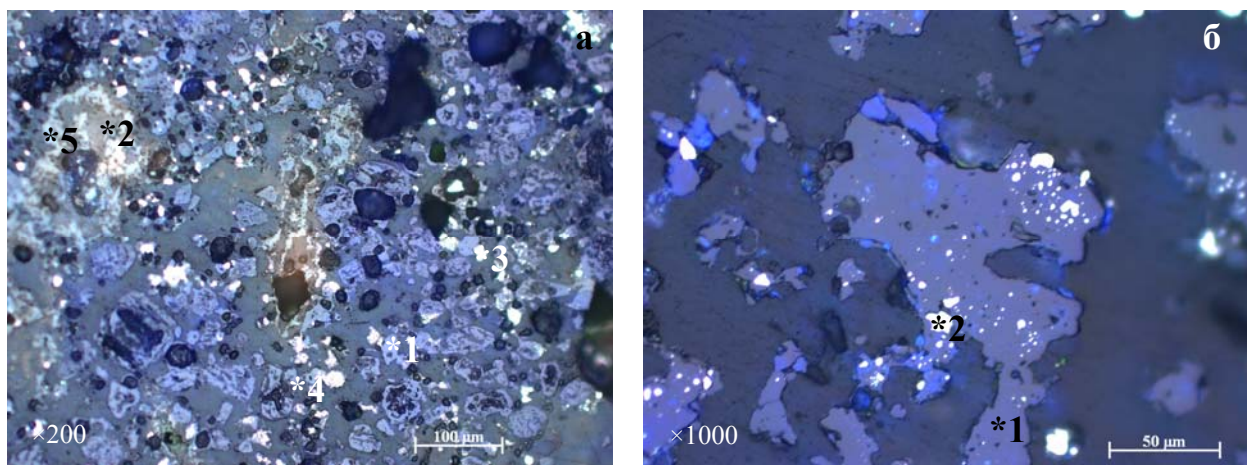


Рис.20. Микрофотографии структуры пигмента КЖЦМ, система $\text{MgO-ZnO-FeO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ (Axiovert): а) 1-алюмошпинель кобальта, 2-алюмошпинель железа, 3- Co , 4-ферриты кобальта и железа, 5- MgO ; б) 1-шпинель, 2- Co .

В области $400\text{--}450\text{ см}^{-1}$ в пигментах КМЖ и КЖ наблюдаются полосы поглощения октаэдрически координированного железа. При незначительном содержании в составе шихты оксида железа окисление алюминия протекает через две стадии: термитную реакцию с оксидом кобальта и окисление алюминия. При дальнейшем увеличении Fe_2O_3 добавляется еще одна стадия – термитная реакция алюминия с оксидом железа.

Термическое разложение смеси, состоящей из оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Al , (пигмент КЖ, с содержанием $\text{FeO:CoO} = 1:1$) представлено на Рис.21. Окисление алюминия, в отличие от предыдущих составов, протекает в три стадии: термитная реакция с оксидом железа при $892,09^\circ\text{C}$, термитная реакция с оксидом кобальта при $917,04^\circ\text{C}$ и простое окисление алюминия при $947,70^\circ\text{C}$. Синтез шпинелей начинается при 1100°C .

Наряду с РФА, исследование микроструктуры пигмента КЖМ (система $\text{FeO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$) (рис.22) показывает, что основными фазами является смесь алюмошпинелей железа и кобальта, также присутствует феррит кобальта CoFe_2O_4 и небольшое количество Fe_3O_4 . Обнаруживается металлический кобальт.

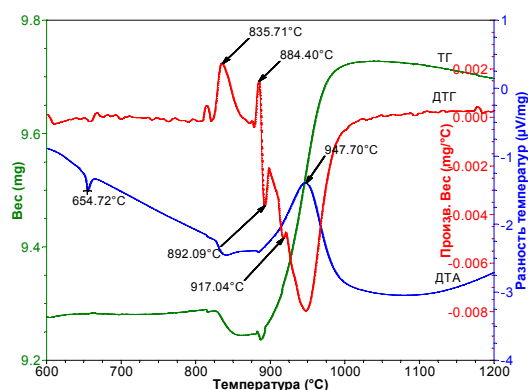


Рис.21. Кривые ДТА, ТГ, ДТГ комплексного термического анализа смеси Al_2O_3 , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , Al , пигмент КЖ, система $\text{FeO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, с содержанием $\text{FeO:CoO}=1:1$ (фрагмент).

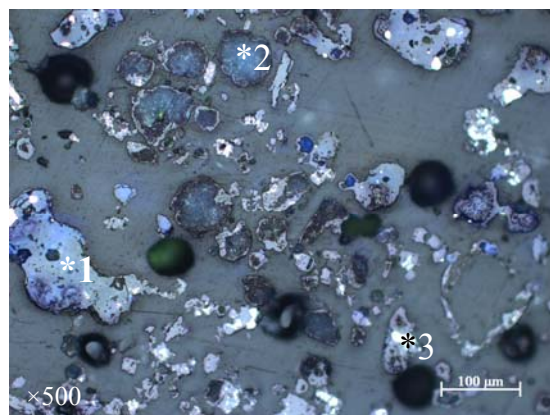


Рис.22. Микрофотография структуры черного пигмента КЖМ (система $\text{FeO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$) (Axiovert), где 1-алюмошпинель, 2-ферриты, 3- Co

Полученные пигменты мелкодисперсные, черного цвета, однако в глазурах дают темно-серый оттенок.

Добавление в состав шихт на основе оксидов алюминия, кобальта, железа дополнительно оксида хрома приводит к изменению фазового состава пигментов в системах $\text{FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так, согласно РФА и оптической микроскопии, в составе пигмента КЖХ (система $\text{FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), наряду с алюмошпинелями, содержится много хромошпинелей и феррошпинелей железа и кобальта. Присутствует фаза перовскита FeAlO_3 , металлический кобальт и Al_2O_3 . Добавка оксида цинка (пигмент КЖЦХ, полученного из шихты, состоящей из смеси оксидов ZnO , Fe_2O_3 , Co_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 и металлического алюминия) приводит к образованию дополнительно ZnAl_2O_4 , ZnCo_2O_4 , перовскит FeAlO_3 при этом не образуется (Рис.23.). Как видно из рисунка, образовавшиеся хромошпинели обволакивают частицы оксида алюминия, разрушая их, с образованием на поверхности этих частиц алюмошпинелей. Феррошпинели представлены в виде черных вкраплений, распределенных равномерно по всему объему. Шпинель ZnCo_2O_4 под действием температуры разрушается с образованием включений твердого раствора $\text{CoO} \cdot x\text{ZnO}$, имеющего малахитово-зеленый цвет.

На ИК-спектрах пигментов КЖХ и КЖЦХ в системах $\text{FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рис.24.) видно, что они имеют наряду с

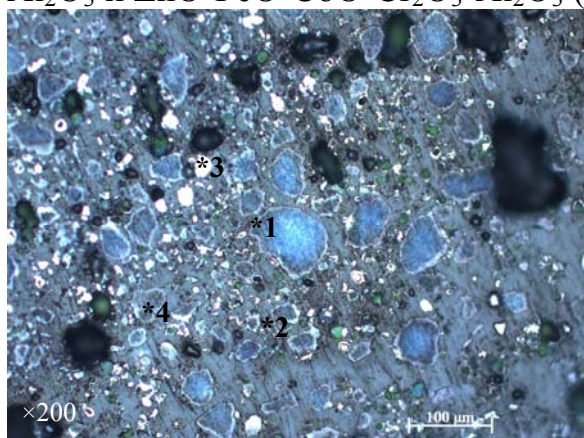


Рис.23. Микрофотография структуры коричневого пигмента КЖЦХ, система $\text{ZnO-FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Axiover), где 1-алюмошпинель, 2-хромошпинель, 3-Co, 4-феррошпинель.

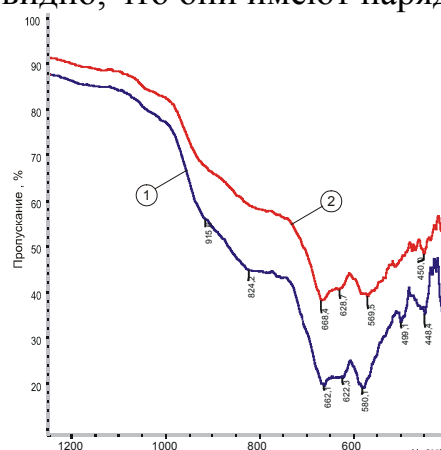


Рис.24. ИК-спектры коричневого пигмента: 1-КЖХ (система $\text{FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), 2-КЖЦХ (система $\text{ZnO-FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$)

колебаниями связи, характерными для структуры шпинели, колебания связи $\nu(\text{Al-O})$ в Al_2O_3 при $824,2 \text{ см}^{-1}$. В пигменте КЖХ интенсивность полос поглощения $\nu(\text{Fe-O})$ при $448,4 \text{ см}^{-1}$ и $450,0 \text{ см}^{-1}$ выше по сравнению с пигментом КЖЦХ, что, по-видимому, связано с присутствием в его составе фазы перовскита FeAlO_3 .

Хромошпинели железа и кобальта в составе железокобальтсодержащих пигментов обеспечивают термическую устойчивость и черную окраску глазурам. Цвет сохраняется до температуры 1500°C . Так, отжиг пигментов КЖХ и КЖЦХ, проведенный при температуре 1500°C , приводит к более упорядоченной структуре шпинелей. Все полученные

железокобальтсодержащие керамические пигменты шпинельного типа мелкодисперсны и не требуют дополнительного измельчения.

В четвертой главе (Разработка технологии получения шпинелевых пигментов СВС-методом) разработаны составы пигментов шпинельного типа ярких тонов на основе оксидов двух- и трехвалентных металлов, которые можно применять как в качестве надглазурных, так и в качестве подглазурных красок, а также для окрашивания глазурей (Таблица 2). Такие пигменты устойчивы к растворяющему действию расплавов глазурей и флюсов и выдерживают температуру до 1500⁰С.

Таблица 2 –Компонентный состав шихты пигментов, полученных СВС-методом

пигмент	Содержание, % мас								
	Al ₂ O ₃	Al	CoO	ZnO	MgO	Mg	NiO	Cr ₂ O ₃	FeO
УКЦ-2	60,69	10,41	26,01	2,89	-	-	-	-	-
УКЦ-3	53,03	9,09	24,75	13,13	-	-	-	-	-
УКЦХ-3	39,39	9,09	18,69	13,13	-	-	-	19,70	-
УКЦМ-1	64,42	11,04	19,02	3,07	2,45	-	-	-	-
УКЦМ-2	62,50	8,93	18,45	2,98	1,19	5,95	-	-	-
ЗЦНХ-3	39,19	9,04	-	13,07	-	-	19,10	19,6	-
КЦНХ	39,39	9,09	9,09	13,13	-	-	9,60	19,70	-
ЗНХМ	42,16	9,73	-	-	1,08	5,41	20,54	21,08	-
КЖХ	45,35	10,46	10,46	-	-	-	-	22,67	11,05
КЖЦХ	39,39	9,09	9,09	13,13	-	-	-	19,70	9,60
КЖЦМ	54,98	7,85	21,47	2,61	5,76	5,24	-	-	2,09

Синтез пигментов осуществляли по следующей схеме (рис.25).

Исходные компоненты (оксиды кобальта (III; II,III), оксид алюминия, порошкообразный алюминий марки АСД-4, оксид цинка, хромофорные оксиды) дозировали весовым методом в необходимом соотношении согласно рецептуре. Шихту измельчали и смешивали сухим способом в агатовой ступке до полного прохождения через сито 01, насыпали в сетку из нержавеющей стали и помещали в бомбу постоянного давления объёмом 3 литра. Схема её представлена на рис. 26. СВ-синтез осуществляли от поджигающей таблетки Ni+Al (50 ат.% Al), инициируемой электрозапалом (молибденовая спираль возле верхнего торца образца). На спираль подавали ток 20 мА. Синтезы проводили в атмосфере воздуха. Скорость нагрева вещества при СВ-синтезе составляла от 10 град/сек до 20 град/сек, скорость распространения фронта 3-5 мм/сек.

Термосинтез пигмента проводили в режиме послойного горения (метод СВС) в условиях естественной фильтрации. Максимальная температура взаимодействия измерялась вольфрам-рениевой термопарой, помещенной в центр образца. После сгорания образец выдерживали до полного остывания и извлекали для дальнейшего исследования.

Все пигменты, полученные СВС-методом мелкодисперсны, проходят через сито №060 и не требуют измельчения. Так, рассев на ситах пигмента

УКЦ-2 (система $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$) показал, что основной является фракция с размером частиц шпинели <50 мкм (рис.27.).

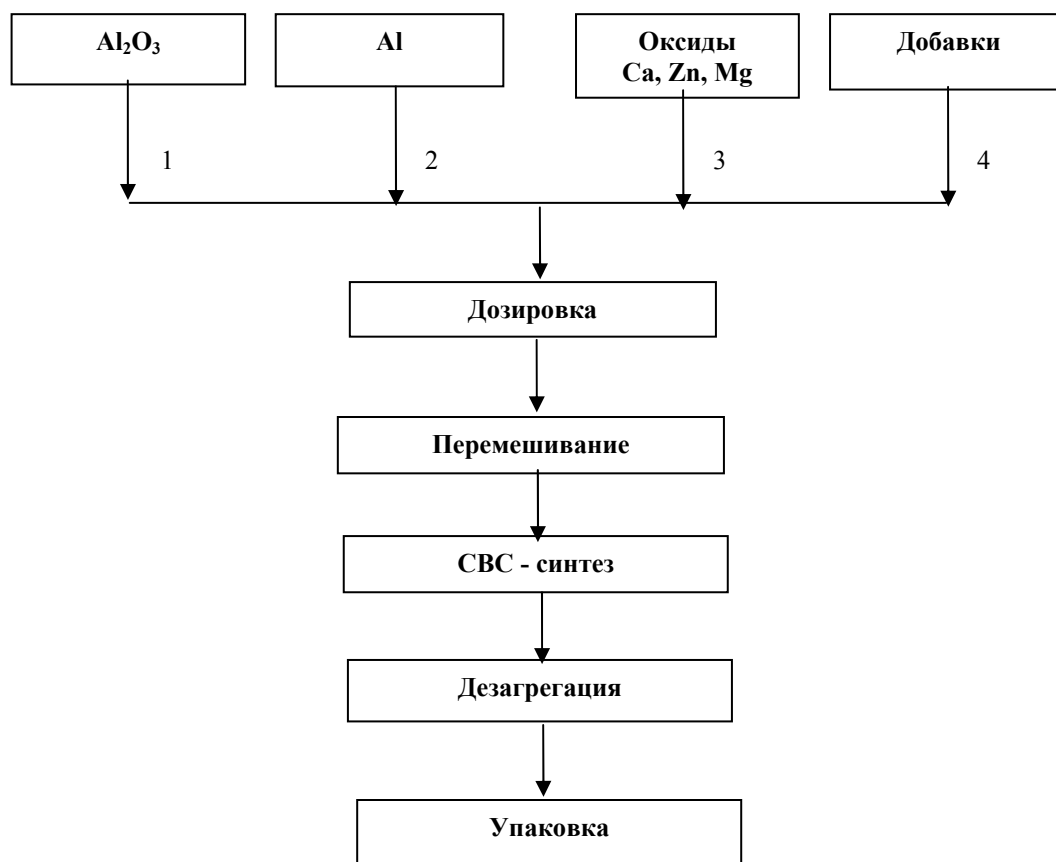


Рис. 25. Технологическая схема СВ-синтеза пигментов.

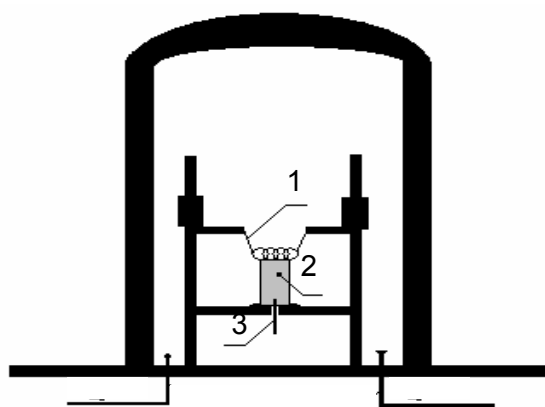


Рис.26. Схематическое представление установки постоянного давления.
1 – молибденовая спираль, инициирующая горение,
2 – образец,
3 – термопара

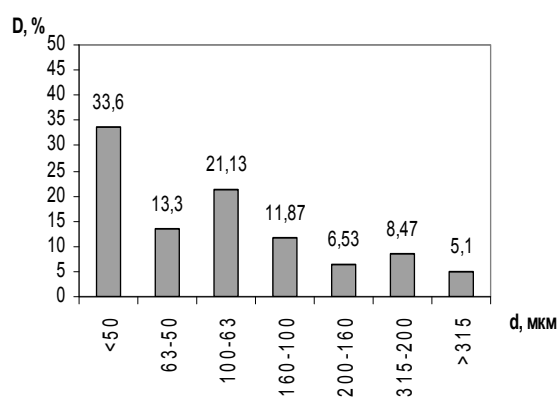


Рис.27. Гистограмма дисперсионного распределения пигмента УКЦ-2, полученного СВС-методом, где D – доля массы порошка, прошедшего через сито с заданным размером ячеек, от общей массы просеиваемого материала, d –размер ячейки, мкм.

По спектрам отражения, снятых в диапазоне длин волн 350-800 нм, были рассчитаны характеристики цвета пигментов (табл.3.).

Для исследования отдельных фаз и структурных составляющих полученных пигментов по стандартной методике было проведено измерение их микротвердостей (среднее из 10 определений) на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на пирамидку Виккерса 20;50 г.

Таблица 3 –Характеристики цвета пигментов (в системе МКО 1964 г.)

Пигмент	Координаты цветности		Тон, λ_d нм	Чистота цвета, %
	x_{10}	y_{10}		
СК	0,224	0,243	475	48
УКЦ-2	0,242	0,240	472	38
УКЦ-3	0,245	0,248	476	34
УКЦМ-1	0,250	0,311	488	23
УКЦХ-3	0,235	0,334	494	28
ЗЦНХ-3	0,221	0,387	496	32

Полученные результаты представлены в (таблица 4.)

Таблица 4 –Значения микротвердостей синтезированных пигментов

№	Пигмент	Система	P, гр	H, МПа
1	СК	CoO-Al ₂ O ₃	50	8490
2	УКЦ-2	ZnO-CoO-Al ₂ O ₃	50	10042
3	УКЦ-3	ZnO-CoO-Al ₂ O ₃	50	7787
4	УКЦХ-2	ZnO-CoO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	50	9302
5	ЗЦНХ-3	ZnO-NiO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	20	645
6	КЖХ	CoO-FeO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	50	1794
7	КЖЦХ	ZnO-CoO-FeO-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	20	1550
8	КЖЦМ	MgO-ZnO-CoO-FeO-Al ₂ O ₃	20	10600

Как видно из таблицы, наибольшую микротвердость имеют пигменты, обладающие хорошо выраженной структурой шпинели. Добавка оксида цинка в исходной шихте и образование алюмоцинковой шпинели снижает значение микротвердости, что оказывает благоприятное действие при нанесении пигмента на поверхность изделия. Наличие в продуктах синтеза частиц Al₂O₃ значительно способствуют снижению этих величин. Пигменты с такой структурой также хорошо и легко окрашивают поверхности изделий.

Синтезированные пигменты термоустойчивы и выдерживают температуру 1400-1500⁰С.

Полученные пигменты были использованы для создания как подглазурных, так и надглазурных керамических красок, а также для окрашивания керамических масс и глазурей. Составы подбирались экспериментально. Для приготовления подглазурных красок пигменты “перетирали” с небольшим количеством воды на стеклянной палитре, наносили на предварительно обожженный черепок и обжигали при температуре 1030⁰С под глазурью. В качестве основы для надглазурных красок использовалась канифоль, разведенная живичным скипидаром, для лучшей смачиваемости

глазурованной поверхности (Таблица 5). Готовую краску наносили на глазурованную поверхность и обжигали при температуре 900 °С.

Таблица 5 –Состав надглазурных красок

Содержание пигмента, %вес.	Содержание флюса, %мас.	
	Живичный скипидар	Канифоль
70	20	10
75	15	10

Цвет пигментов и красок представлен в таблице 6.

Таблица 6 –Цвет пигментов и красок

Пигмент	Цвет пигмента	Цвет надглазурных красок, $t_{обж}=980^{\circ}\text{C}$	Цвет подглазурных красок, $t_{обж}=1030^{\circ}\text{C}$
УКЦ-2	ультрамарин	ультрамарин	ультрамарин
УКЦ-3	ультрамарин	ультрамарин	ультрамарин
УКЦМ-1	ультрамарин	ультрамарин	ультрамарин
УКЦХ-3	зеленовато-синий	темно-бирюзовый	темно-бирюзовый
КЖЦМ	синий	серовато-синий	синий
ЗЦНХ-3	травянисто-зеленый	травянисто-зеленый	травянисто-зеленый
КМЖ	черный	серо-синий	серо-синий
КЖ	черный	серо-черный	черный
КЖЦХ	коричневый	черный	зеленовато-черный
КЖХ	коричневый	черный	черный

Пигменты на основе шпинелей являются термостойкими и устойчивыми к действию расплавленной глазури, о чем свидетельствует отсутствие окраски глазури. На фарфоровых изделиях, декорированных данными пигментами, дефект “металлизация” кобальта не наблюдается.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов осуществляется за счет экзотермических реакций, в том числе и окисления алюминия, протекающего через стадии: термитную реакцию алюминия с оксидом переходного металла и простое окисление алюминия.
2. Температура СВ-синтеза при постоянном содержании других компонентов определяется отношением алюминия и Al_2O_3 в исходной смеси. Оптимальным является отношение $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Al} \sim 6 \div 7$, при котором образуются мелкодисперсные порошкообразные пигменты. При $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Al} > 7$ реакция СВС не инициируется. Если $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Al} < 5$, то происходит оплавление смеси за счет увеличения температуры синтеза до 2000°С и выше. При частичной замене Al_2O_3 на Cr_2O_3 в исходной шихте железо-, кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинели образуются при соблюдении соотношения $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3):\text{Al} \sim 6,5$.
3. Цвет синим пигментам придает алюмокобальтовая шпинель. Пигменты цвета ультрамарин дополнительно содержат в своем составе

алюмоцинковую и алюмомагниевою шпинели. Введение в состав шихты синих пигментов оксида хрома Cr_2O_3 приводит к образованию твердых растворов алюмо- и хромошпинелей сине-зеленого цвета. Для получения пигментов зеленого цвета в никельсодержащие пигменты вводили оксид Cr_2O_3 . В черных пигментах цвет определяют феррошпинели CoFe_2O_4 и Fe_3O_4 , входящие в состав продукта СВ-синтеза. Добавление в шихту черных пигментов оксида Cr_2O_3 приводит к образованию дополнительно хромошпинелей железа и кобальта, которые обеспечивают устойчивый до 1500°C черный цвет. Добавка в алюмомагниевого шпинели оксида шестивалентного хрома окрашивает пигменты в розовый цвет.

4. Добавки ZnO , MgO , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ улучшают цветовые характеристики пигментов. Добавка металлического Mg способствует увеличению температуры горения системы за счет протекания термитной реакции Mg с оксидом металла и окисления (горения) магния, что позволяет также получать пигменты чистых тонов.
5. Синтезированные пигменты термоустойчивы и выдерживают температуру $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$. Черные пигменты, в состав которых не входит оксид хрома при температуре 1050°C приобретают сероватый оттенок за счет разрушения Fe_3O_4 , в связи с чем основным хромофором выступает феррит кобальта CoFe_2O_4 черно-серого цвета. Наличие небольшого количества обращенной шпинели также придает глазурям темно-серый оттенок.
6. Разработанные составы и технологические режимы получения железо-, кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинельного типа методом СВС обеспечивают получение пигментов в мелкодисперсном состоянии с размером частиц <50 мкм.
7. Разработанные пигменты можно применять для получения цветных надглазурных (температура обжига 980°C) и подглазурных красок (1030°C), глазурей для керамического производства. Вкрапления кобальта и никеля в составе пигментов покрыты оксидной пленкой, в связи с чем при декорировании изделий эффект металлизации не наблюдается.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., **Чапская А.Ю.**, ЛепакOVA О.К., Китлер В.Д., Найборошенко Ю.С., Верещагин В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов шпинельного типа // Стекло и керамика. -2006. -№2. – С. 20-21.
2. **Чапская А.Ю.**, Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., ЛепакOVA О.К., Найборошенко Ю.С., Верещагин В.И. Влияние состава и условий синтеза на структуру кобальтсодержащих пигментов шпинельного типа // Стекло и керамика. -2005. -№12. – С. 27-28.
3. Заявка на изобретение РФ №2005105535/03, 28.02.2005. Дата публикации 10.08.2006. Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Шульпеков А.М., **Чапская**

- А.Ю.,** Верещагин В.И., Найбороденко Ю.С., Максимов Ю.М. Способ получения керамического пигмента цвета ультрамарина.
4. **Чапская А.Ю.,** Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Лепаква О.К., Найбороденко Ю.С. Получение пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Тезисы докладов Пятого семинара СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение”, 26-28 сентября 2005. –Новосибирск, 2005. – С.220.
 5. **Чапская А.Ю.,** Радишевская Н.И., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. Получение кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Тезисы докладов III Всероссийская конференция молодых ученых, в рамках Российского научного форума с международным участием “Демидовские чтения” “Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии”, 3-6 марта 2006. –Томск, 2006. – С.253-256.
 6. **Чапская А.Ю.,** Радишевская Н.И., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. Получение кобальт- и железосодержащих керамических пигментов методом СВС // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции аспирантов и студентов “Химия и химическая технология в XXI веке”, 11-12 мая. –Томск, 2006. – С.156-157.
 7. **Чапская А.Ю.** (руководители Верещагин В.И., Радишевская Н.И.) Использование СВС-синтеза при получении керамических пигментов шпинельного типа // Материалы Двенадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых. –Новосибирск, 2006. – С.589-590.
 8. **Чапская А.Ю.,** Радишевская Н.И., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. // Научные труды XII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых “Современные техника и технологии”, 27-31 марта 2006. –Томск, 2006. – С.508-510.
 9. **Чапская А.Ю.,** Радишевская Н.И., Верещагин В.И. // Научные труды XIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых “Современные техника и технологии”, 26–30 марта 2007.–Томск, 2007С. – С.505-506.