

На правах рукописи



Седелникова Мария Борисовна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск
2012

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического
университета»

Научный консультант
доктор технических наук, профессор

*Погребенков Валерий
Матвеевич*

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор,
Новосибирский государственный
архитектурно-строительный университет,
профессор кафедры химии

Бердов Геннадий Ильич

Доктор технических наук, профессор,
Сибирский государственный
университет путей сообщения,
профессор кафедры физики

Плетнёв Петр Михайлович

Доктор технических наук, доцент,
Хакасский технический институт,
филиал Сибирского федерального
университета, профессор
кафедры «Строительство»

Шильцина Антонида Даниловна

Ведущая организация:

*Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН*

Защита состоится «5» марта 2013 г. в 14.30 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу:
634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГБОУ ВПО «Национального исследовательского Томского политехнического
университета».

Автореферат разослан «15» января 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.т.н., доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы В настоящее время в России заметно сократился выпуск керамических пигментов, хотя данная продукция востребована во многих отраслях: в производстве керамической плитки, фарфоровых изделий, изразцов, архитектурно-строительной керамики, сухих строительных смесей.

В основе синтеза и классификации керамических пигментов лежит структурный подход, предложенный Тумановым С.Г. Широко исследованы пигменты с кристаллическими решётками типа шпинели, корунда, циркона, граната. В работах Пища И.В. данная классификация была дополнена пигментами на основе кремнийсодержащих соединений. Необходимо синтезировать и исследовать пигменты с новыми типами кристаллических решёток, что позволит расширить теоретические основы синтеза керамических пигментов.

Производство керамических пигментов требует больших затрат, так как связано с высокотемпературным синтезом (1300-1400°С) и с необходимостью использовать дорогое, высокосортное сырьё, большей частью химреактивы. Значительный интерес представляют нетрадиционные сырьевые материалы – природное минеральное сырьё и техногенные отходы, их использование позволит снизить температуру синтеза пигментов, уменьшить затраты на производство.

Научные исследования по созданию новых керамических пигментов, позволяющие получать отечественные недорогие, стойкие пигменты на основе природного минерального сырья, более полно и комплексно использовать промышленные отходы, являются актуальными.

Диссертационная работа выполнена по плану НИР в рамках государственных научных и научно-технических программ: программы поддержки Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (гос. контракт № 3984 р/5880 2005 г), конкурсной программы Федерального агентства по науке и инновациям (тема 5.334 Н.09 № гос. регистрации 1.4.09), в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт № 02.740.11.0855 от 28.06.2010), при поддержке Министерства образования и науки РФ Гос. задание «Наука» 3.3055.2011 «Разработка научных основ получения наноструктурированных неорганических и органических материалов»

Целью работы является разработка физико-химических основ получения керамических пигментов сложных оксидно-силикатных структур из природного и техногенного минерального сырья.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Обобщение накопленного теоретического и экспериментального материала в области получения керамических пигментов.

2. Разработка физико-химических принципов использования природного и техногенного минерального сырья для получения керамических пигментов.

3. Определение особенностей встраивания и пределов растворимости ионов-хромофоров в кристаллических структурах природных минералов.

4. Исследование закономерностей получения керамических пигментов на основе перестраивающихся структур природных минералов.

5. Исследование закономерностей синтеза кристаллических структур пигментов при использовании природного и техногенного сырья.

6. Поиск путей интенсификации процессов синтеза пигментов.

Объекты исследования – керамические пигменты со структурами сложных оксидов, силикатов и алюмосиликатов на основе природного и техногенного минерального сырья.

Предмет исследования – физико-химические процессы формирования фазового состава, структуры и цветовых свойств керамических пигментов на основе природного и техногенного минерального сырья.

Научная новизна заключается в том, что в работе установлены физико-химические закономерности и методы управления процессами получения керамических пигментов на основе природного и техногенного минерального сырья.

1. Установлено, что количественным пределом содержания примесных красящих оксидов в природных минералах является 0.5 мас.%, при этом показатель светлоты L^* (в системе CIE $L^*a^*b^*$) составляет 96.0-99.0, показатель желтизны b^* составляет 2.0-6.0, что не влияет на цвет пигментов на основе минерального сырья. Сырьё, содержащее большее количество красящих примесей, целесообразно использовать в комбинации с более чистыми природными компонентами, или с подшихтовкой чистыми химическими веществами при совокупном содержании примесей в смесях не более 0.5 мас.%.

2. Установлено, что при условии полной или ограниченной растворимости при относительной разнице ионных радиусов между ионом-хромофором и замещаемым катионом 3-37 %, при изовалентном и гетеровалентном изоморфизме система не достигает состояния равновесия, количественные пределы изоморфного замещения ионов-хромофоров в структурах природных минералов диопсида, волластонита, клиноптилолита составляют 5-10 мас.% (в пересчёте на оксид). Предел встраивания трёхзарядных катионов в волластонитовую структуру составляет не более 5 мас. %. При перестройке исходных структур 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). Чистота тона пигментов,

синтезированных на основе сформировавшихся структур природных минералов выше, чем чистота тона пигментов, синтезированных на основе перестраивающихся природных кристаллических структур.

3. Установлено, что структуры природных силикатов и алюмосиликатов (талька, волластонита, каолина), техногенных минералов (двухкальциевого силиката) расширяют возможности синтеза пигментов сложных оксидно-силикатных структур, при этом расширена классификация керамических пигментов за счёт структур диортосиликатов – окерманита, гардистонита, геленита. Использование двухкальциевого силиката для получения ряда кристаллических структур – сфена, геленита, гардистонита, окерманита в области температур 1100-1200 °С даёт больший выход целевых минералов на 20-60 мас.% по сравнению с использованием для синтеза этих структур волластонита.
4. Установлено, что встраивание ионов-хромофоров в кристаллическую структуру минерала сопровождается структурными искажениями – сжатием или растяжением решётки в зависимости от соотношения размеров ионных радиусов. При замещении ионами-хромофорами более крупных катионов наблюдается сжатие кристаллической решётки до 3.5 % (например, в случае волластонита), а при встраивании крупных катионов в позиции более мелких, или приблизительно равных им, происходит расширение кристаллической решётки до 1.2 % (например, у кордиерита). Определены особенности встраивания двухзарядных и трёхзарядных катионов на примере кобальта и хрома в кристаллические структуры пигментов. 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 в позициях Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} .
5. Установлено влияние условий синтеза на выход синтезируемого минерала, температуру синтеза и свойства пигментов. При нестехиометрическом соотношении исходных компонентов в реакциях твердофазового синтеза диоксидовых керамических пигментов из талька и волластонита выход целевого продукта на 10-15 мас. % больше, повышается количество ионов-хромофоров, встраивающихся в структуру, за счёт нестабильного состояния кристаллической решётки. Предварительный перевод в гелеобразное состояние исходных компонентов позволяет интенсифицировать процессы синтеза, способствует синтезу пигментов с более правильной и упорядоченной кристаллической структурой, позволяет, например, повысить выход гардистонита при синтезе из волластонита на 70 мас. %. Пигменты, полученные через гель-стадию, характеризуются более высокими значениями чистоты тона. Введение стадии автоклавирования шихты позволяет ускорить диффузионные процессы при синтезе пигментов и частично перенести их в область низких температур при участии жидкой фазы (раствора).

Практическая ценность

1. Разработаны составы и получены керамические пигменты широкой цветовой гаммы на основе кристаллических структур природных минералов – диопсида, волластонита, цеолита (клиноптилолита), на основе перестраиваемых структур тремолита, каолинита, топаза, талька (Пат. РФ № 2283291, № 2358922, № 2424988).
2. Разработаны составы и синтезированы пигменты со структурами сложных оксидов и силикатов из природного и техногенного минерального сырья: талька, волластонита, каолина, двухкальциевого силиката (нефелинового шлама), отработанного ванадиевого катализатора (включающего оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , K_2O), отработанного каталитического комплекса (включающего оксиды TiO_2 и Al_2O_3) (Пат. РФ № 2118301, № 2184101, № 2255056, № 2337889, № 2358921, № 2389697).
3. Разработаны новые энергосберегающие способы получения пигментов: гель-метод, метод автоклавной обработки, метод кипячения (Пат. РФ № 2215715, № 2255911, № 2332366).
4. Применение нетрадиционного сырья, снижение температуры синтеза пигментов до 1000-1300°C позволяет уменьшить затраты на производство пигментов.
5. Определены области использования разработанных пигментов. Пигменты со структурой клиноптилолита, лейцита рекомендованы для получения легкоплавких надглазурных красок, окрашивания легкоплавких глазурей, стёкол, эмалей. Пигменты с температурой обжига до 1200°C включительно (диопсидовые, геленитовые, гардистонитовые, окерманитовые и др.) могут использоваться для получения надглазурных и подглазурных керамических красок, окрашивания плиточных глазурей. Форстеритовые, муллитовые пигменты рекомендуются для производства высокотемпературных красок, фарфоровых глазурей. Пигменты, полученные с использованием двухкальциевого силиката (нефелинового шлама), могут применяться для окрашивания керамических масс, архитектурно-строительных, отделочных материалов, сухих строительных смесей.
6. Материалы диссертации использованы при подготовке магистров по профилю «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», а также при подготовке студентов специальности «Технология художественной обработки материалов».
7. Разработанные составы керамических пигментов прошли промышленную апробацию в условиях действующих производств ООО «Томский кирпичный завод» (г. Томск), ООО «Сибирский силикатный центр» (г. Томск), ООО «Керамика Инжиниринг» (г. Новосибирск).

Апробация работы Материалы диссертации доложены на 2 Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002), на научно-практической конференции «Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов» (Екатеринбург, 2003), на Всероссийской конференции «Химия твердого тела и

функциональные материалы 2004» (Екатеринбург, 2004), на XIV, XV Международных научно-практических конференциях «Современные техника и технологии» (Томск, 2008, 2009), на XII, XIII, XIV, XV Международных научных симпозиумах имени академика М.А. Усова (Томск, 2008, 2009, 2010, 2011), на IX, X, XI, XII Всероссийских научно-практических конференциях «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008, 2009, 2010, 2011), на V Международном конгрессе по химии и химической технологии МКХТ-2008 (Москва, 2008), на «Sino-Russia International Conference on Materials» (China, Shiny, 2009), на «German-Russian Forum Nanophotonics and Nanomaterials» (Tomsk, 2010), на семинаре Department of Ceramics (Karlsruhe Institute of Technology, Germany, Karlsruhe, 2010) а также на научных семинарах кафедры технологии силикатов и наноматериалов ТПУ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Положение о допустимом содержании примесных красящих оксидов в минеральном сырье до 0.5 мас. % при формировании керамических пигментов сложных оксидно-силикатных структур из природных и техногенных минералов.
2. Положение о пределах изоморфного замещения ионов-хромофоров в структурах природных минералов. В структурах диопсида, волластонита, клиноптилолита они составляют 5-10 мас.% (в пересчёте на оксид); при перестройке исходных структур природных 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 перестраивающиеся структуры можно выстроить по убыванию: диопсид (тремолит) → метасиликат магния (тальк) → муллит (каолинит).
3. Закономерности процессов встраивания ионов-хромофоров в кристаллическую структуру пигментов, сопровождающихся структурными искажениями, при этом 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 в позициях Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} .
4. Положение об интенсификации процессов синтеза пигментов посредством введения исходных компонентов в реакцию в нестехиометрическом соотношении, использования стадий гелеобразования и автоклавной обработки шихты.
5. Основы ресурсо- и энергосберегающей технологии получения керамических пигментов с использованием недорогого природного и техногенного сырья, при пониженных температурах синтеза.

Структура и объём диссертации – диссертация изложена на 343 страницах машинописного текста и состоит из введения, шести глав, заключения и выводов, содержит 92 рисунка, 90 таблиц. Список литературы насчитывает 256 источников.

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 56 работ, включая 21 статью в центральной печати, получено 14 патентов РФ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена цель работы, её актуальность, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе (*Аналитический обзор литературных сведений о путях развития синтеза и классификации керамических пигментов*) приведён аналитический обзор литературных данных о состоянии теории и практики, проблемах и задачах в области производства керамических пигментов.

Рассмотрены физико-химические основы синтеза и классификации керамических пигментов. Представлены технологические особенности получения керамических пигментов, описаны тенденции развития научных представлений в области получения керамических пигментов, которые нашли отражение в работах Туманова С. Г., Масленниковой Г.Н., Пицца И.В., Глебычевой А.И., Грум-Гржимайло О.С., Азимова Ш.Ю., Carda J. , Monros G. и др.

Основой производства керамических пигментов является синтез окрашенных жаростойких кристаллических веществ, таких как шпинели, гранаты, виллемит, циркон, корунд. Вхождение ионов-хромофоров в данные структуры обеспечивается твердофазными реакциями, которые протекают при высоких температурах порядка 1300 – 1400°С в присутствии минерализаторов.

Основными тенденциями в развитии производства керамических пигментов являются получение новых жаростойких яркоокрашенных пигментов; использование нетрадиционных сырьевых материалов – природного минерального сырья, отходов переработки железных руд, шлаков, пиритных огарков, отработанных катализаторов; а также поиск новых способов получения керамических пигментов.

В первой главе рассмотрены факторы, влияющие на образование окраски неорганических веществ, приведены основы теории цветности, рассмотрены основные методы цветовых измерений.

На основании анализа литературных данных определены цели и задачи работы.

Во второй главе (*Структурно-минералогические особенности используемого природного и техногенного сырья, методология и методы исследования*) приведены характеристики объектов и методов исследования, представлена структурно-методологическая схема работы.

Дано описание тремолита, диопсида, волластонита, топаза, талька, каолина, цеолита, нефелинового шлама, отработанного ванадиевого катализатора, отработанного катализатора Циглера-Натта, представлен их химический состав.

В работе использовали методы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, которые проводили с помощью дифрактометра ДРОН – 3М. Термический анализ исходных веществ проводили с помощью прибора для синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Спектрофотометрический анализ проводили на спектрофотометре Cary 100 Scan. С помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515

исследовали микроструктуру образцов. На спектрометре ИК-Фурье Nicolet 5700 получены ИК-спектры образцов.

Во второй главе приведены результаты термодинамического анализа реакций синтеза пигментов.

В третьей главе (Физико-химические предпосылки использования природного и техногенного минерального сырья для получения керамических пигментов) устанавливаются физико-химические принципы и критерии использования природного и техногенного минерального сырья для получения керамических пигментов.

В работе предлагается при выборе природных минералов и техногенных отходов для получения керамических пигментов руководствоваться следующими принципами:

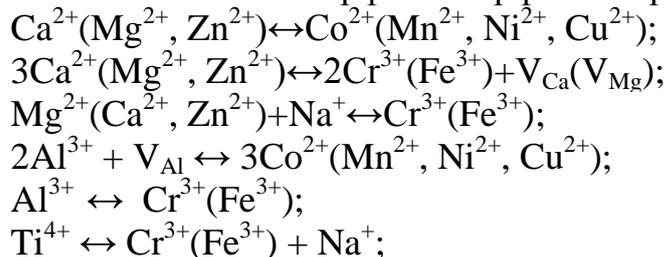
- постоянство химического состава;
- малое содержание окрашивающих примесей;
- способность к изоморфным замещениям;
- способность образовывать устойчивые кристаллические структуры.

Рассмотрены факторы, влияющие на процесс изоморфного замещения: структурный фактор, фактор соотношения размеров взаимозамещающих ионов, фактор химической индифферентности, критерий энергии предпочтения к октаэдрическому окружению, условие электронейтральности.

Анализ вышеприведённых факторов показывает, что основой керамических пигментов могут служить структуры кальций-магниевого силиката и алюмосиликата. Диаграммы состояния трёхкомпонентных систем $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и CaO-MgO-SiO_2 (рис. 1) позволяют 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 замещения в данных минералах структурных катионов, с помощью дополнительных подшихтовок, можно перейти к кристаллическим структурам других минералов, например кордиерита, гардистонита, сфена.

В качестве сырьевых материалов для получения пигментов были выбраны природные минералы и техногенные отходы, химический состав которых представлен в табл. 1. Материалы, используемые в работе, содержат оксиды кремния, алюминия, кальция, магния, титана. Они имеют высокие температуры плавления и могут служить основой для синтеза устойчивых кристаллических структур.

Исходя из химического состава и структурных особенностей исследуемых объектов в качестве изоморфных пар рассмотрены следующие:



$3\text{Ti}^{4+} + V_{\text{Ti}} \leftrightarrow 4\text{Cr}^{3+}(\text{Fe}^{3+})$, где V_i - вакансия по соответствующему катиону.

Особенности процессов изоморфного замещения, количественные пределы встраивания хромофоров в природные и образующиеся структуры рассмотрены в четвёртой и пятой главах.

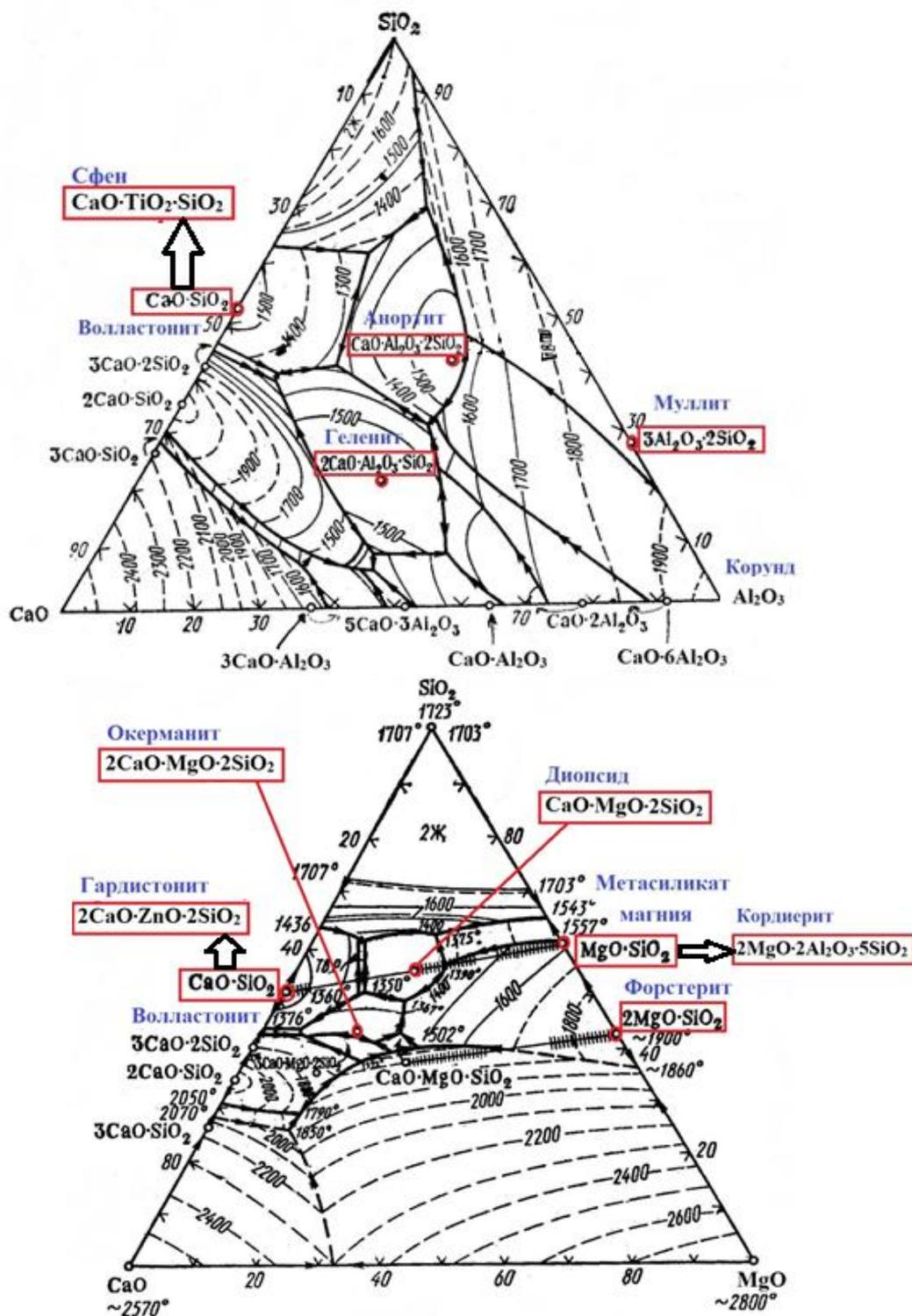


Рис. 1. Базовые структуры керамических пигментов на диаграммах состояния систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$

Таблица 1 – Химический состав исходного сырья

Сырьё	Содержание оксидов, мас. %									Δm _{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										
Цепочечные, 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 1 мест. «Копна»	35.89	48.19	0.13	0.10	-	0.39	-	0.19	-	15.11
Топазовый концентрат 2 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

Некоторые материалы, такие как нефелиновый шлам, отработанный ванадиевый катализатор, природный хромдиопсид содержат красящие оксиды железа, ванадия, хрома. Это должно быть учтено при формировании окраски пигмента. Данные сырьевые материалы могут быть использованы для получения керамических пигментов ограниченной цветовой гаммы.

Для ряда природных минералов характерно низкое содержание красящих примесей. Такое высокосортное сырьё может служить основой для получения пигментов различных оттенков. Для менее чистых материалов целесообразно установить количественные пределы влияния окрашивающих оксидов на цветность пигментов.

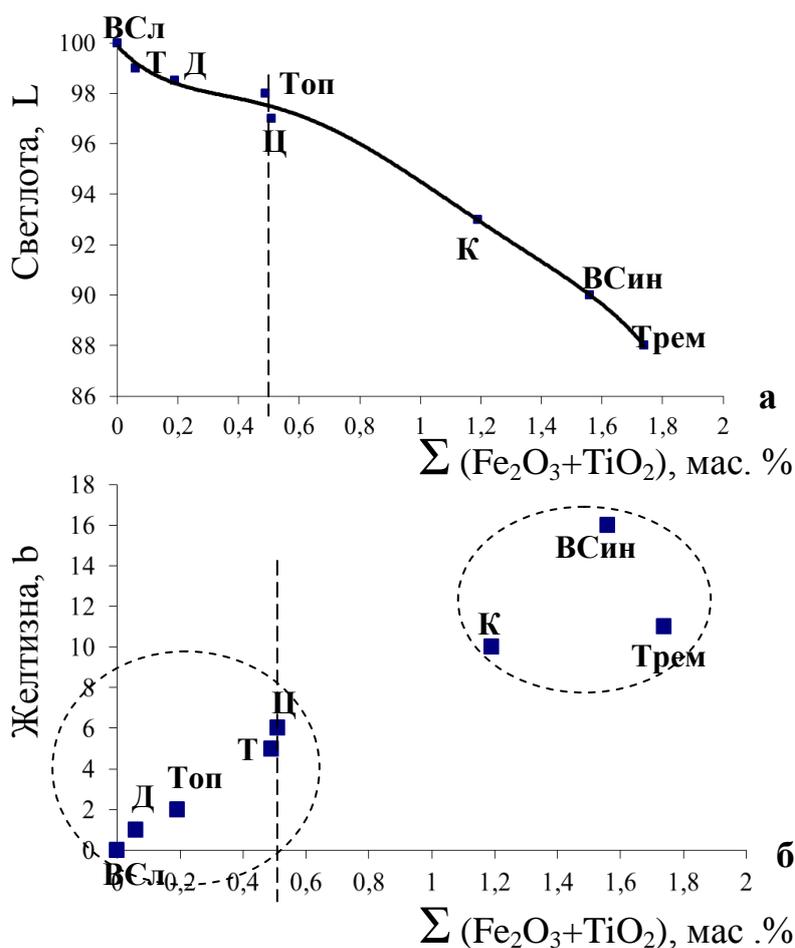


Рис. 2. Зависимости светлоты L (а) и желтизны b (б) от содержания красящих оксидов в минералах: **ВСл** – волластонит слюдянский, **ВСин** – волластонит синюхинский, **Т** – тальк, **Д** – диопсид, **Топ** – топазовый концентрат №1, **Ц** – цеолит, **К** – каолин, **Трем** – тремолит; Тобж = 1200°C

В работе с помощью спектрофотометра Cary 100 Scan исследовали колористические характеристики минералов в системе CIE $L^*a^*b^*$, определяя светлоту (белизну) L^* по шкале от 0 (чёрный) до 100 (белый) и значения цветности a^* – на оси от зелёного ($-a$) до красного ($+a$), b^* – на оси от голубого ($-b$) до жёлтого ($+b$); L^* , a^* и b^* измеряют в единицах NBS (National Bureau of Standards) (рис. 2).

Из рисунка 2 видно, что на графике зависимости светлоты от содержания красящих примесей наблюдается точка перегиба, соответствующая содержанию красящих оксидов 0.5 мас. %. Анализируя зависимость желтизны b от содержания красящих примесей (рис. 2 б), можно выделить две области точек: с низкими и умеренными значениями желтизны (до 6) и с высокими значениями желтизны (до 16). Точка, соответствующая содержанию красящих оксидов 0.5 мас. %, является пограничной между двумя областями.

Закономерности изменения светлоты и желтизны, полученные при исследовании данных характеристик у природных минералов с различным содержанием красящих оксидов, были подтверждены на модельных смесях природного диопсида с оксидом железа Fe_2O_3 с шагом 1 мас. %.

Влияние окрашивающих примесей на цветовые свойства пигментов исследовали на примере волластонита слюдянского, волластонита синюхинского и их смесей (табл. 2). В результате экспериментов установлено, что цвет и длина волны пигментов на основе смеси № 1 почти не отличаются от соответствующих характеристик пигментов на основе чистого слюдянского волластонита.

Таблица 2 – Цвет пигментов на основе волластонита

№ пиг-мента	Содержание хромофора, мас. %	Цвет пигментов			
		Слюдянский волластонит, $\Sigma^* = 0$ мас. % длина волны, нм	Смесь №1, $\Sigma^* = 0.5$ мас. % длина волны, нм	Смесь №2, $\Sigma^* = 0.8$ мас. % длина волны, нм	Синюхинский волластонит, $\Sigma^* = 1.56$ мас. % 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-зеленый 505
4В	Fe ₂ O ₃ - 5	жёлто-коричневый 620	жёлто-коричневый 618	красно-коричневый 635	красно-кирпичный 650

Σ^* – сумма примесных красящих оксидов ($Fe_2O_3 + TiO_2$), мас. %

Для пигментов на основе смеси № 2 уже наблюдается отличие цветовых характеристик. Особенно негативно присутствие примесей сказывается на цветовых свойствах кобальтовых пигментов. При увеличении содержания примесей более 0.5 мас. % окраска меняется с синей на серую (табл. 2).

Таким образом, установлено, что граница допустимого количества красящих оксидов в исходных сырьевых материалах составляет 0.5 мас. %. Содержание в минералах красящих оксидов до указанного значения практически не сказывается на цветовых свойствах пигментов. Такие сырьевые материалы могут быть использованы для получения керамических пигментов широкой цветовой гаммы. При превышении данного количества примесей 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. %.

В четвёртой главе (Закономерности синтеза керамических пигментов на основе исходных и перестраивающихся кристаллических структур природных минералов) исследованы общие закономерности синтеза керамических пигментов на основе природных минералов.

В работе получены и исследованы керамические пигменты на основе природных минералов с использованием в качестве хромофоров кобальта, хрома, никеля, железа. Для определения пределов растворимости ионов-хромофоров в структурах волластонита $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, диопсида $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, цеолита (клиноптилолита) $(\text{Na,K})_4\cdot\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ пигменты исследовали методами рентгенофазового, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что ионы кобальта в небольших количествах (5 мас. % в пересчёте на оксид) оказывают минерализирующее воздействие (рис. 3) на формирование структуры

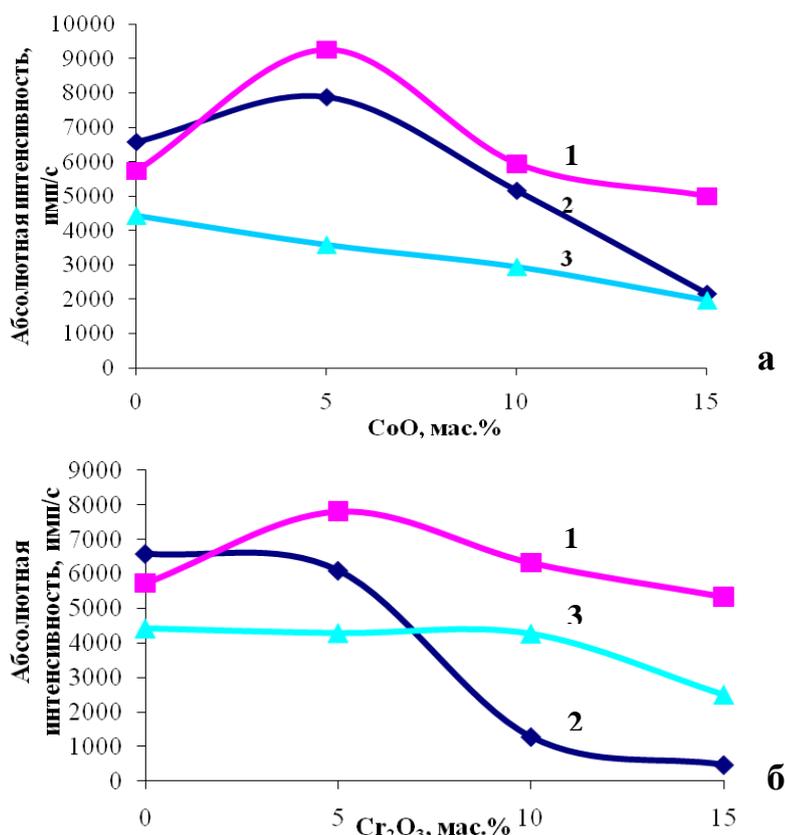


Рис. 3. Изменение абсолютной интенсивности дифракционных рефлексов $d=0.299$ нм (диопсид - 1), $d=0.323$ нм (волластонит - 2), $d=0.412$ нм (клиноптилолит - 3) в зависимости от содержания CoO (а) и Cr_2O_3 (б) в пигментах

диопсидовых и волластонитовых пигментов, о чём свидетельствует повышение интенсивности характерных дифракционных 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.

ИК спектры образцов (рис. 4) показывают появление новых полос поглощения в области 843-839, 625-630 см^{-1} у кобальтсодержащих

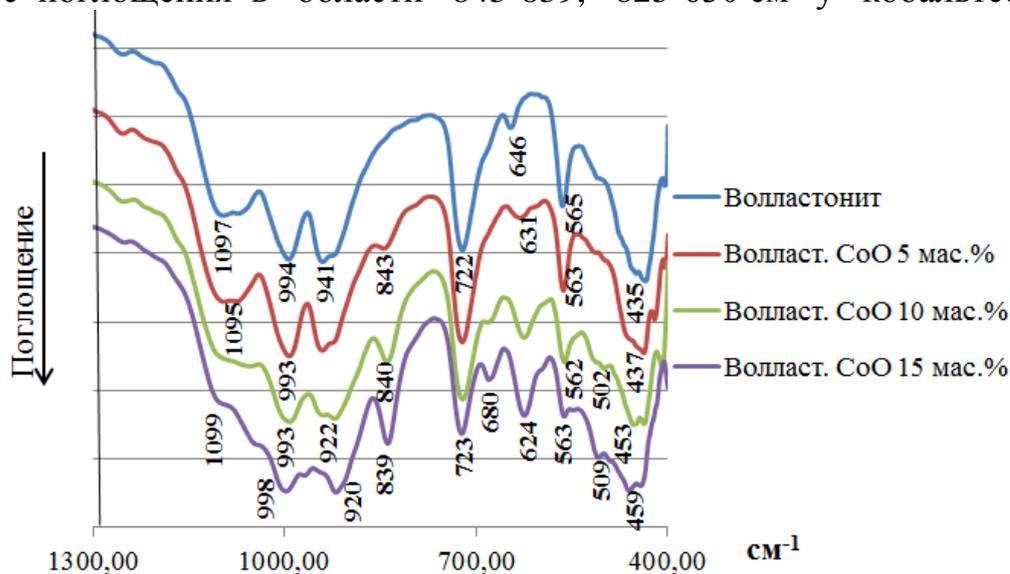


Рис. 4. ИК спектры поглощения волластонитовых проб

волластонитовых пигментов при увеличении содержания CoO , свидетельствующих об образовании новых связей в цепочках тетраэдров. Появление четвёртой полосы поглощения в области 625-630 см^{-1} говорит об изменении числа тетраэдров в периоде повторяемости волластонитовой цепочки.

На спектрах диоксидовых пигментов не наблюдается больших изменений в области 600-800 см^{-1} , характеризующей колебания в цепочках.

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.

Количественные пределы изоморфного замещения ионов-хромофоров в структурах природных минералов диоксида, волластонита, клиноптилолита составляют 5-10 мас.% (в пересчёте на оксид). При превышении данной концентрации происходит искажение и разупорядочение исходной кристаллической структуры, либо выделение хромофоров в свободной форме в виде оксидов. Предел встраивания трёхзарядных катионов для волластонитовой структуры составляет не более 5 мас. %.

В работе исследованы процессы получения керамических пигментов, связанные со следующими структурными перестройками природных минералов:

Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2 \rightarrow$ диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$;

Каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \rightarrow$ муллит $\text{Al}_6[\text{Si}_2\text{O}_{13}]$;

Топаз $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2 \rightarrow$ муллит $\text{Al}_6[\text{Si}_2\text{O}_{13}]$;

Тальк $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \rightarrow$ метасиликат магния $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$

Минералы, образующиеся в результате разложения тремолита, каолинита, топаза и талька, в основе имеют структурные мотивы в виде пироксеновых цепочек, либо близкие к ним. При формировании структуры пигментов наряду с изоморфным вхождением ионов-хромофоров наблюдается образование дополнительных цветонесущих кристаллических фаз – шпинелей MgCr_2O_4 , MgFe_2O_4 , CoAl_2O_4 , силикатов Co_2SiO_4 , Ni_2SiO_4 .

В процессе обжига пигментов на основе топаза ионы-хромофоры частично удаляются из шихт в виде летучих фторидов, что является причиной неярких оттенков пигментов. Результаты рентгенофазового, химического анализа пигментов показали, что из шихты улетучивается до половины введённых красящих ионов.

В результате экспериментов установлено, что закономерности встраивания ионов-хромофоров в пироксеновые структуры, образующиеся при обжиге тремолита и талька, схожи с закономерностями, наблюдающимися при встраивании хромофоров в структуру природного диопсида (рис. 5).

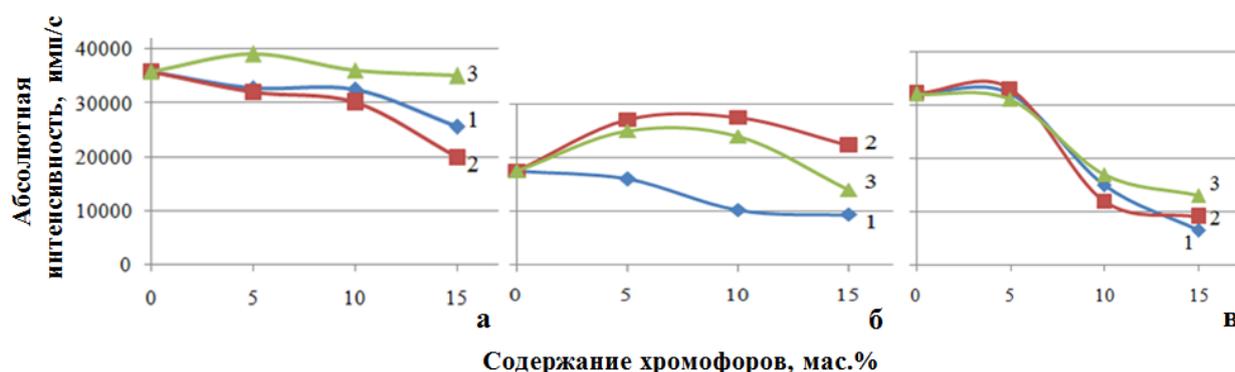


Рис. 5. Графики изменения доминирующего дифракционного максимума в зависимости от концентрации хромофоров в пигментах на основе: (а) талька $d=0.288$ нм, (б) тремолита $d=0.299$ нм, (в) каолинита $d=0.254$ нм; 1 – CoO , 2 – Cr_2O_3 , 3 – Fe_2O_3

Для пигментов на основе талька со структурой метасиликата магния и на основе тремолита с пироксеновой структурой при повышении концентрации хромофоров до 10 мас. % наблюдается либо небольшой рост доминирующего дифракционного максимума, либо его интенсивность практически не изменяется, а при концентрации хромофора более 10 мас. % происходит снижение интенсивности данного рефлекса. Количественные пределы встраивания хромофоров в образующиеся структуры составляют 10-12 мас. %.

Для муллитовых пигментов, полученных на основе каолинита, снижение интенсивности доминирующего дифракционного максимума $d=0.254$ нм происходит уже при концентрации хромофоров более 5 мас. %.

По способности усваивать ионы-хромофоры исследованные структуры можно выстроить в определённой последовательности – по убыванию:

диопсид (тремолит) \rightarrow метасиликат магния (тальк) \rightarrow муллит (каолинит).

Более высокая способность диопсида усваивать красящие ионы по сравнению с метасиликатом магния объясняется наличием в диопсидовой структуре наряду с ионами Mg^{2+} крупных катионов Ca^{2+} . Известно, что при изоморфном замещении ионы охотнее занимают позиции более крупного катиона. Ограниченная ёмкость муллита объясняется 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.

Выводы о характере вхождения ионов-хромофоров в кристаллическую структуру природных минералов при синтезе пигментов и о количественных пределах встраивания подтверждаются результатами рентгеноструктурного анализа с расчётом изменения объёма элементарной ячейки.

Анализ цветовых характеристик (табл. 3) показал, что пигменты со структурами диопсида, муллита, метасиликата магния с одним и тем же хромофором имеют примерно одинаковую окраску. Ярко-синий цвет кобальтового пигмента К4 на основе каолинита объясняется образованием шпинели $CoAl_2O_4$, в которой ионы кобальта Co^{2+} находятся в тетраэдрической координации.

Установлено, что для пигментов на основе природных минералов диопсида и волластонита характерны более высокие значения чистоты тона (табл. 3).

Таблица 3 – Цветовые характеристики пигментов

№ пигмента (структура)	Me_nO_m , мас. %	Цвет пигмента	Координаты цветности		Длина волны, нм	Чистота тона, %
			x	y		
	Fe₂O₃					
5Д диопсид (природ.)	10.0	жёлто-коричн.	0.46	0.40	586	67
Тр2 диопсид (из тремолита)	10.0	оранжево- коричневый	0.49	0.36	600	59
5В волластонит (природный)	10.0	жёлто- коричневый	0.41	0.38	584	44
М2 метасиликат магния (из талька)	13.1	жёлто- коричневый	0.42	0.36	591	40
К12 муллит (из каолинита)	10.0	красно- коричневый	0.54	0.33	615	60
	CoO					
2Д диопсид (природ.)	10.0	сиреневый	0.35	0.21	542*	23
Тр11 диопсид (из тремолита)	10.0	сине- фиолетовый	0.23	0.18	465	15
2В волластонит (природный)	10.0	синий	0.20	0.21	478	33
М28 метасиликат магния (из талька)	9.6	розовый	0.37	0.28	514*	13
К4 муллит (из каолинита)	11.8	ярко-синий	0.21	0.24	482	34

542* - дополнительная длина волны

Причиной менее ярких оттенков пигментов на основе перестраивающихся структур талька, каолинита является образование в них дополнительных кристаллических фаз $MgCr_2O_4$, Co_2SiO_4 , за исключением шпинели $CoAl_2O_4$. Синтезированные пигменты устойчивы при температурах обжига $1250-1300^\circ C$, их можно использовать для получения цветных глазурей, керамических красок для окрашивания фарфоровых, фаянсовых изделий, облицовочной плитки, архитектурно-строительной керамики.

Пятая глава (*Закономерности синтеза керамических пигментов при использовании природных минералов и техногенных отходов*) посвящена исследованию закономерностей синтеза керамических пигментов со структурами силикатов из природных минералов и техногенных отходов: талька, волластонита, каолина, двухкальциевого силиката (нефелинового шлама), отработанных катализаторов. В работе изучены реакции синтеза (рис. 6), в которых часть реагирующих компонентов эквимолярно замещали на оксиды-хромофоры.

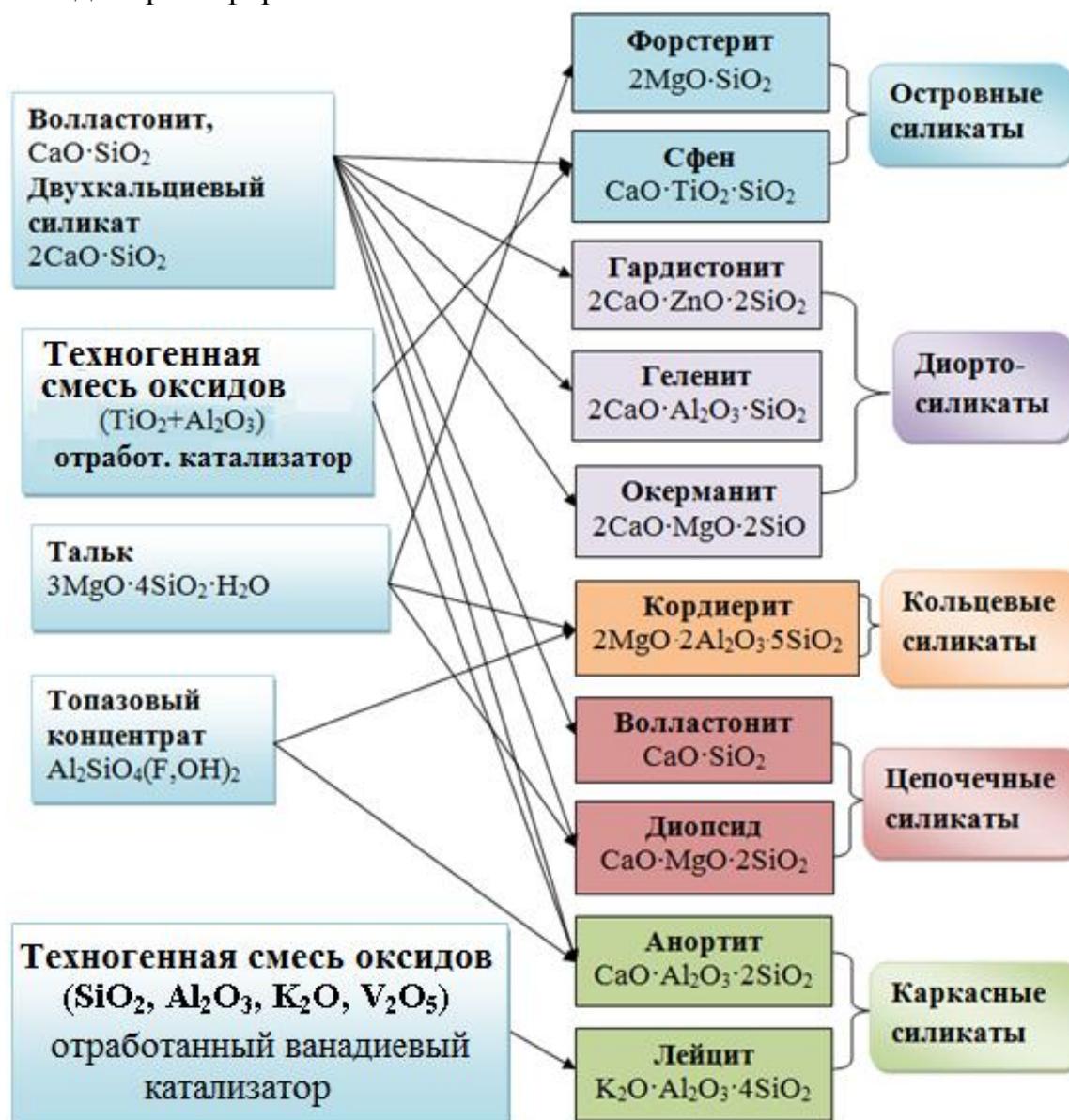


Рис. 6. Схема структурных перестроек при формировании производных кристаллических структур

Данные реакции идут в многокомпонентных системах, при этом усложняются процессы массопереноса, что обуславливает неоднородный состав продуктов реакций. Кроме целевого минерала в пигментах присутствуют промежуточные соединения (табл. 4).

Одной из целей работы было, основываясь на представлениях, изложенных в работах Л. Полинга, Е.С. Макарова, В.С. Урусова исследовать возможность и пределы изоморфного замещения катионов в кристаллических структурах пигментов в зависимости от соотношения ионных радиусов, зарядов и величины электроотрицательности.

Анализ диаграммы (рис. 7) зависимости структурных и энергетических параметров катионов показывает, что чем ближе расположена точка, соответствующая определённому элементу, к началу координат, тем выше способность к замещению данным элементом соответствующего катиона кристаллической структуры.

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+} .

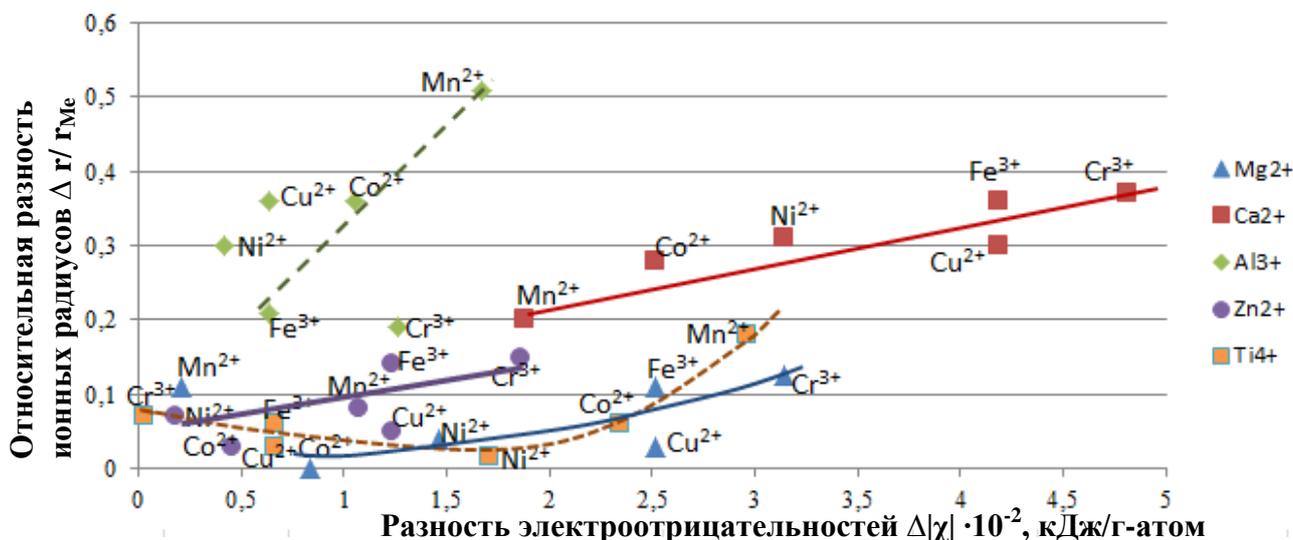


Рис. 7. Диаграмма оценки возможности изоморфного замещения катионов в зависимости от их структурно-энергетических параметров

Для уточнения пределов встраивания ионов-хромофоров в работе рассчитали пределы растворимости данных ионов в синтезируемых структурах. Расчёты вели согласно количественно-энергетической теории изоморфизма, сформулированной Урусовым В.С. 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, нужно использовать так называемое псевдобинарное приближение, в котором, например, комплексный ион $[SiO_4]^{4-}$ считается за одну частицу, радиус которой находят из предположения о её псевдосферической форме.

Для каждой системы можно определить «абсолютную» максимальную температуру распада T_M по уравнению:

$$T_M = \frac{c}{4} z_1 z_2 m \nu \left(\frac{\Delta R}{R_1} \right)^2 \quad /1/$$

Где z_1, z_2 - ионные заряды, m – число атомов в формульной единице, ν – координационное число, ΔR – межатомное расстояние, c – эмпирический параметр. Пределы растворимости компонентов определяли по номограммам.

Таблица 4 – Фазовый состав пигментов

Исходная структура	Проектируемая фаза	Хромофор Me_nO_m (мас.%)	Фазовый состав продуктов, (мас.%)
Тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	Форстерит $2MgO \cdot SiO_2$	CoO (1.3-49.7)	Форстерит $2MgO \cdot SiO_2$ (72-89%), метасиликат магния $MgO \cdot SiO_2$ (11-28%)
Волластонит $CaO \cdot SiO_2$	Сфен $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$	Cr_2O_3 (3.8-21.0)	Сфен $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ (40-65%), волластонит $CaO \cdot SiO_2$ (14-28), рутил TiO_2 (5-10%), Cr_2TiO_5 (6-17%), Cr_2O_3 (3-10%)
2ух-кальц. силикат $2CaO \cdot SiO_2$		Cr_2O_3 (5.0-20.0)	Сфен $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$ (85-93%), рутил TiO_2 (3-8%), Cr_2TiO_5 (5-12%)
Волластонит $CaO \cdot SiO_2$	Геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	NiO (2.7-18.3)	Геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (67-72), $CaO \cdot Al_2O_3$ (3-10), $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (5-17), $NiAl_2O_4$ (6-20)
2ух-кальц. силикат $2CaO \cdot SiO_2$		NiO (2.8-20.6)	Геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (85-96), $NiAl_2O_4$ (4-15)
Волластонит $CaO \cdot SiO_2$	Гардистонит $2CaO \cdot ZnO \cdot 2SiO_2$	Fe_2O_3 (5.0-22.7)	Гардистонит $2CaO \cdot ZnO \cdot 2SiO_2$ (82-93), $ZnFe_2O_4$ (7-18)
2ух-кальц. силикат $2CaO \cdot SiO_2$		Fe_2O_3 (5.0-22.7)	Гардистонит $2CaO \cdot ZnO \cdot 2SiO_2$ (85-93), $ZnFe_2O_4$ (7-15)
Волластонит $CaO \cdot SiO_2$	Окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Fe_2O_3 (5.6-24.1)	Мервинит $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (35-40), волластонит (26-30), окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (25-27), Fe_2O_3 (5-18)
2ух-кальц. силикат $2CaO \cdot SiO_2$		Fe_2O_3 (5.6-24.1)	Окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (86-96), Fe_2O_3 (5-14)
Топаз $Al_2SiO_4(F,OH)_2$ (топ.конц.№1) Тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	Кордиерит $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	CoO (5.0-20.0)	Кордиерит $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (88-94), муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (3-7), кристобалит (3-5),
		Cr_2O_3 (5.0-20.0)	Кордиерит $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (84-88), муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (3-5), кристобалит (3-4), Cr_2O_3 (3-10)

<i>Продолжение таблицы 4</i>			
Исходная структура	Проектируемая фаза	Хромофор Me_nO_m (мас.%)	Фазовый состав продуктов, (мас.%)
2ух-кальц. силикат $2CaO \cdot SiO_2$	Волластонит $CaO \cdot SiO_2$	NiO (10.0-15.0)	Волластонит $CaO \cdot SiO_2$ (93-97), NiO (3-7)
	Диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Fe_2O_3 (10.0-16.0)	Диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (45-55), волластонит $CaO \cdot SiO_2$ (32-42), окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (8-10), Fe_2O_3 (3-5)
Волластонит $CaO \cdot SiO_2$		NiO (3.4-16.0)	Диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (83-89), волластонит (8-10), NiO (3-7)
Исходная структура	Проектируемая фаза	Хромофор Me_nO_m (мас.%)	Фазовый состав продуктов, (мас.%)
Тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ + Волластонит $CaO \cdot SiO_2$	Диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	Cr_2O_3 (8.1-15.3)	Диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ (80-87), волластонит (10-15), Cr_2O_3 (3-5)
2ух-кальц. силикат $2CaO \cdot SiO_2$ + каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	CoO (3.9-13.3)	Анортит (70-76), муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (10-23), $CoAl_2O_4$ (8-14)
		Fe_2O_3 (7.9-17.2)	Анортит (68-70), муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (23-27), Fe_2O_3 (5-7)
Волластонит $CaO \cdot SiO_2$		Cr_2O_3 (5.4-25.1)	Анортит (90-93), Cr_2O_3 (7-10)
Топаз $Al_2SiO_4(F,OH)_2$ + Волластонит $CaO \cdot SiO_2$		CoO (5-20)	Анортит (82-84), муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (10-13), CoO (3-8)
Ванадиевый катализатор, K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5	Лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	NiO (5-10)	Лейцит (58-63), K_2SiO_3 (7-13), K_2SO_4 (14-20), $K_3V_2O_2(SO_4)_4$ (10-15)

Расчётные данные представлены в виде диаграмм растворимости на рис. 8. На диаграммах также приведены результаты рентгеновского анализа, показывающие экспериментально определённые пределы вхождения ионов хромофоров в структуры пигментов.

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 - шпинелей $CoAl_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ или $MgCr_2O_4$.

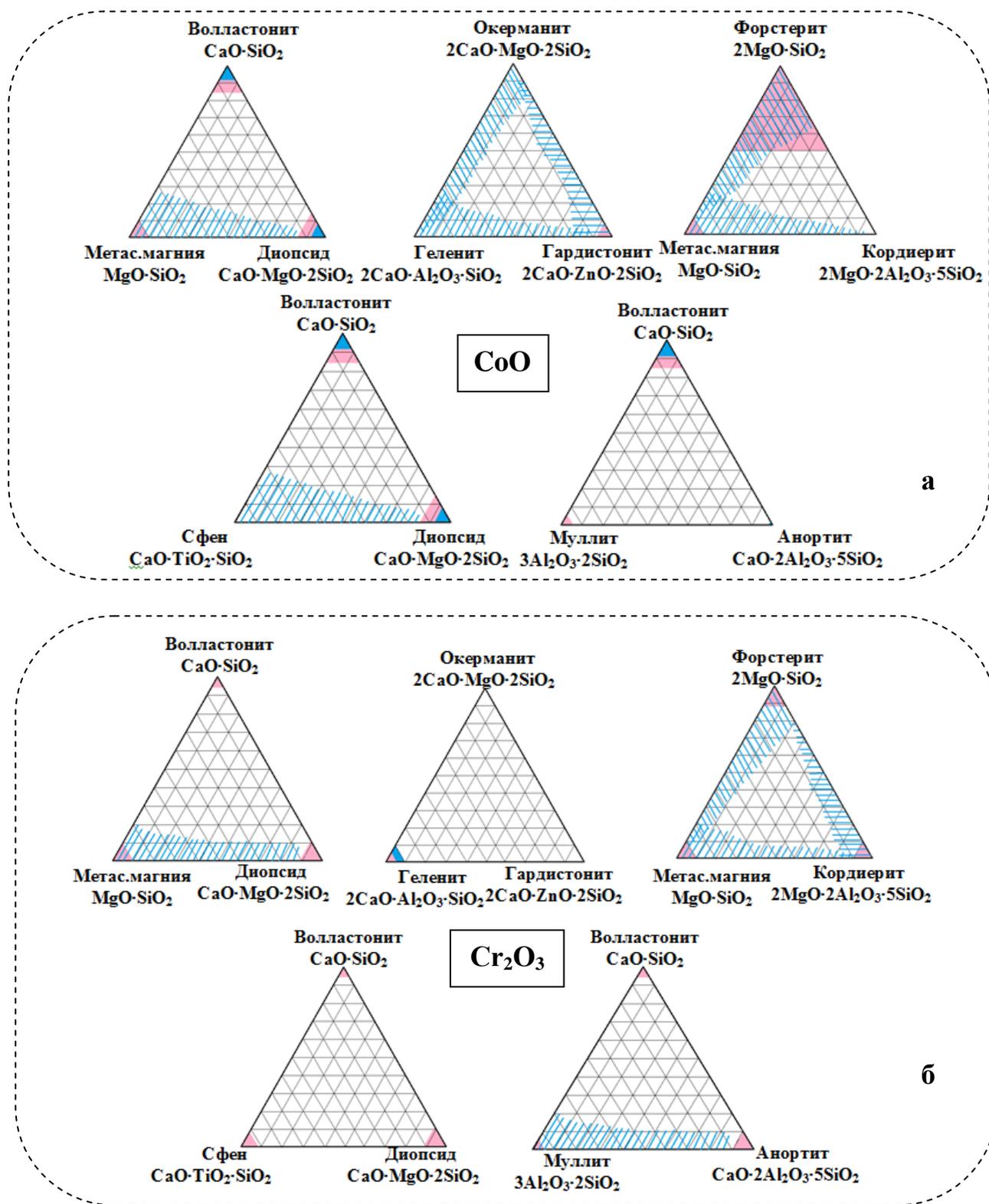


Рис. 8. Диаграммы растворимости хромофоров в кристаллических структурах минералов (а) – CoO , (б) – Cr_2O_3 :

- границы, определённые методом РФА,
- рассчитанные по уравнению максимальной температуры распада твёрдого раствора,
- области образования устойчивых твёрдых растворов (рассчитанные)

По-разному ведут себя двухзарядные и трёхзарядные катионы в процессе встраивания. Если для Co^{2+} во всех структурах наблюдается образование устойчивых твёрдых растворов, за исключением решёток кордиерита и муллита, то для Cr^{3+} характерно либо отсутствие растворимости, либо ограниченная растворимость. Причиной является несоответствие электрического заряда и малый ионный радиус Cr^{3+} (0.062 нм). Но расчёт по подрешёткам показал, что возможно встраивание Cr^{3+} в позиции Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} .

Встраивание ионов-хромофоров в кристаллическую структуру минерала сопровождается структурными искажениями – сжатием или растяжением решётки, в зависимости от соотношения размеров ионных радиусов.

Расчёты изменения параметров элементарной ячейки кристаллической решётки, сделанные на основе данных рентгеноструктурного анализа, показали, что при замещении ионами-хромофорами более крупных катионов наблюдается уплотнение кристаллической решётки (например, в случае волластонита), а при встраивании крупных катионов в позиции меньших, или приблизительно равных им, происходит расширение кристаллической решётки (например, у кордиерита) (рис. 9).

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 синтезированного 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 в структуру природного минерала.

Исключение составляют системы «форстерит – CoO » и «диопсид – Cr_2O_3 ». При замещении в структуре форстерита ионов магния на примерно равные по размеру ионы кобальта должно наблюдаться расширение структуры, но исследования показали, что происходит уплотнение структуры. В системе $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 - 2\text{CoO}\cdot\text{SiO}_2$ фиксируется образование непрерывного ряда твёрдых растворов. Уплотнение структуры можно объяснить особенностями геометрического строения иона кобальта при расщеплении d-подуровней в октаэдрической координации. Кроме того, при замещении Mg^{2+} на Co^{2+} растёт доля ковалентности в химической связи $\text{Me} - \text{O}$, что ведёт к сокращению длины данной химической связи.

При встраивании ионов хрома в позиции более крупных ионов кальция и магния в диопсидовой структуре должно происходить уплотнение, но как для природного хромдиопсида, так и для синтезированной структуры наблюдается расширение кристаллической решётки. Исследования показывают, что в

структуре диопсида имеет место ограниченная растворимость ионов хрома. Из-за несоответствия электрического заряда процесс изоморфного замещения идёт

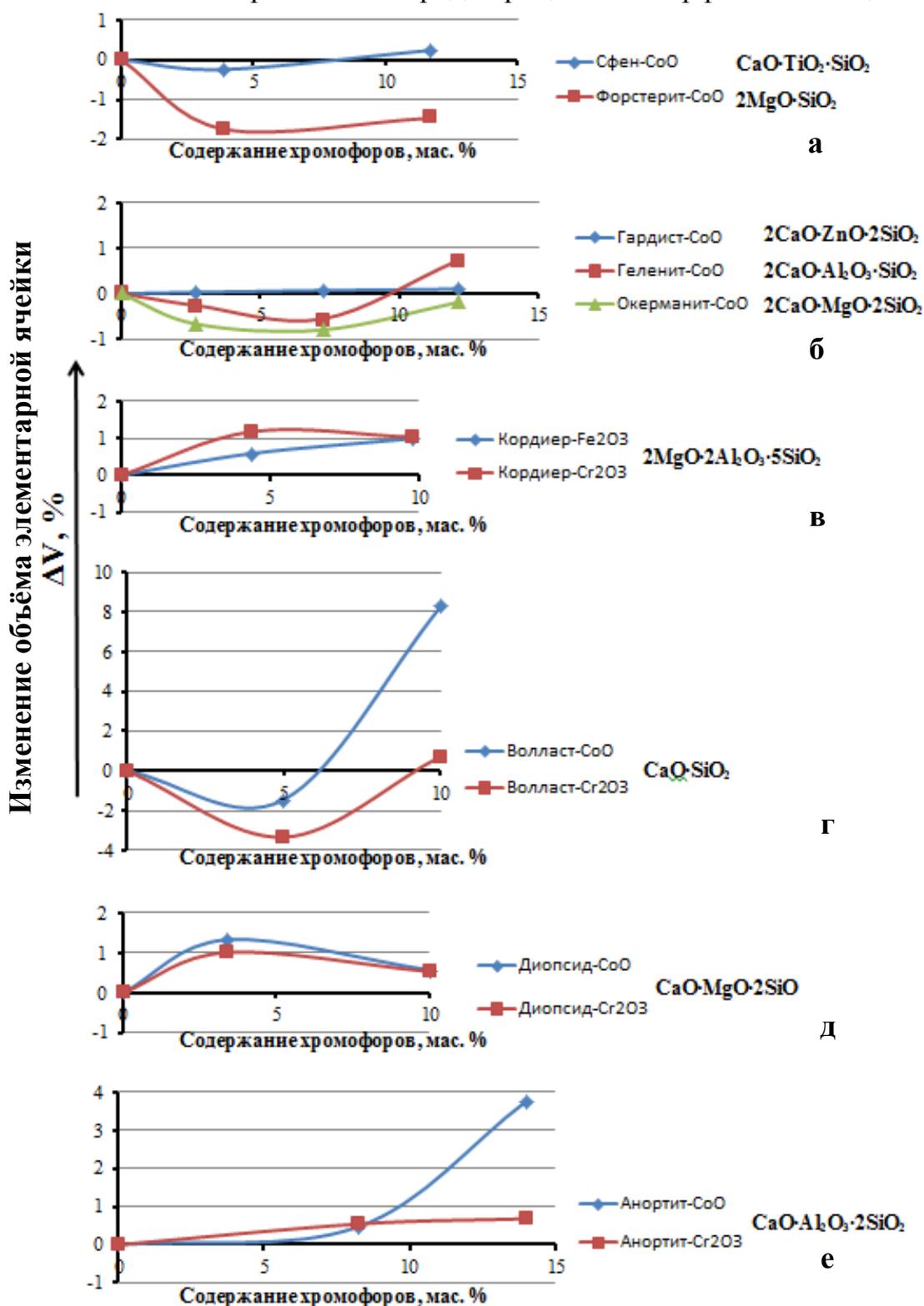


Рис. 9. Графики зависимости изменения объёма элементарной ячейки от содержания хромофоров в синтезированных структурах (а) – островных силикатов, (б) – диортосиликатов, (в) – кольцевых, (г, д) – цепочечных, (е) – каркасных силикатов

с образованием вакансий по катиону, что приводит к расширению кристаллической решётки.

Данные 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.

Для некоторых структур при превышении предельной концентрации хромофора искажение кристаллической решётки сопровождается её частичной перестройкой, что выражается в увеличении рассчитанных значений параметров кристаллической решётки. При этом система находится в нестабильном состоянии, что приводит к выделению оксида-хромофора в свободной форме.

Исследование процессов цветообразования на примере кобальт- и хромсодержащих пигментов позволило выявить следующие закономерности. Кобальтовые пигменты со структурами цепочечных силикатов, в которых Co²⁺ располагается в октаэдрических позициях, окрашены в розовый цвет (метасиликат магния) (рис. 10). Сиреневый оттенок диопсидовых пигментов говорит о присутствии наряду с октаэдрическими [CoO₆] небольшого числа тетраэдрических комплексов [CoO₄], а синяя окраска волластонитовых пигментов свидетельствует об образовании тетраэдрических комплексов при внедрении ионов кобальта в междоузлия в области кремнекислородного мотива.

Кобальтовые пигменты со структурой диортосиликатов (геленита, гардистонита, окерманита) имеют синюю, сине-зелёную окраску, обусловленную изоморфным вхождением Co²⁺ в тетраэдрические позиции. Диопсидовые и окерманитовые пигменты, относящиеся к одной оксидной системе, кардинально различаются по цвету, что объясняется различной структурой и координацией иона кобальта.

Форстерит и метасиликат магния также имеют различные структуры, но ион-хромофор в них координирован одинаково, соответственно оттенки пигментов схожи. Однако появление в оксидной системе MgO – SiO₂ оксида Al₂O₃ в структуре кордиерита приводит к переходу от розово-сиреневого к синему цвету, вызванному тетраэдрической координацией иона кобальта, замещающего Al³⁺. Окраска сфеновых кобальтовых пигментов, при увеличении

содержания хромофора более 5 мас.%, определяется образованием в них титанатов кобальта.

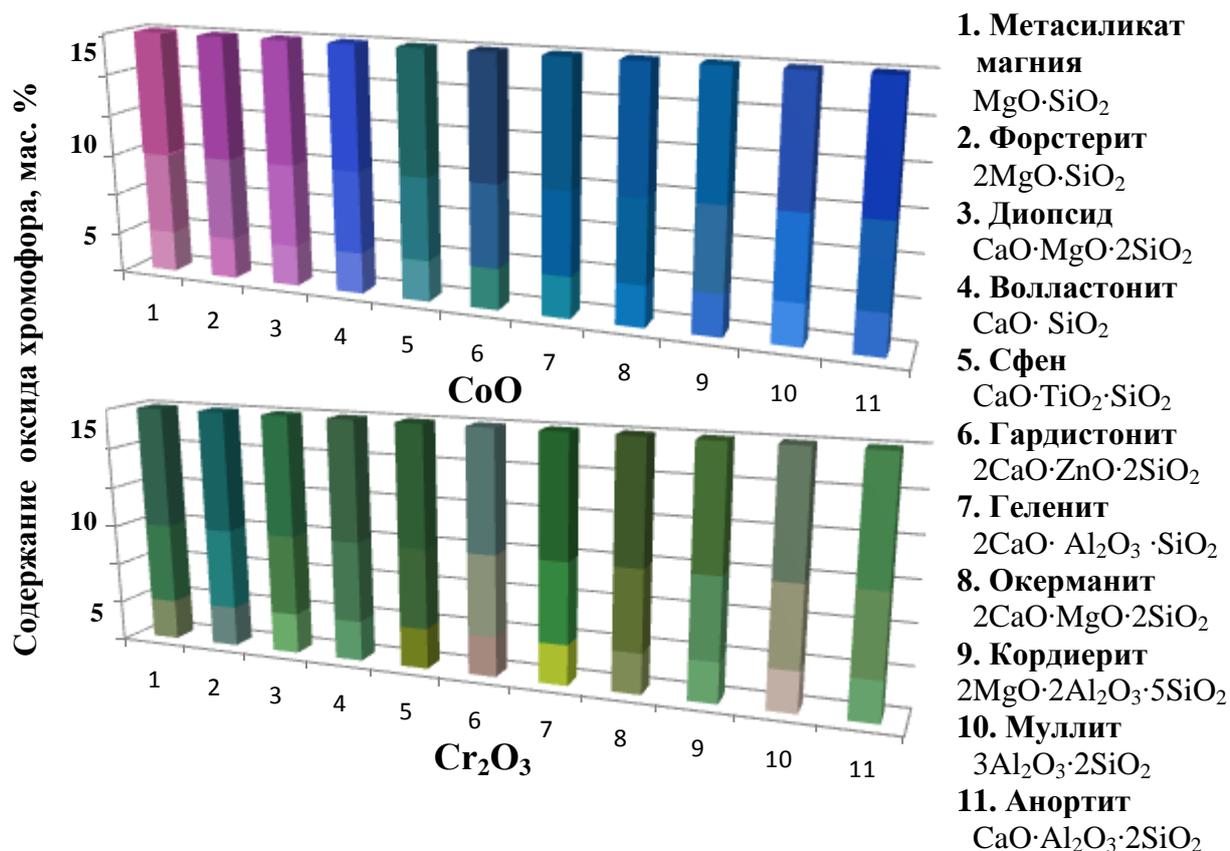


Рис. 10. Диаграмма цветообразования в пигментах в зависимости от концентрации хромофора и структуры

Структурными особенностями муллита и анортита, а также дополнительным образованием шпинели $CoAl_2O_4$ в составе муллитовых и анортитовых пигментов, объясняется их ярко-синяя окраска.

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. При повышении содержания оксида хрома в составе пигментов более 5 мас.% наблюдается переход розовой окраски в серовато-зелёную.

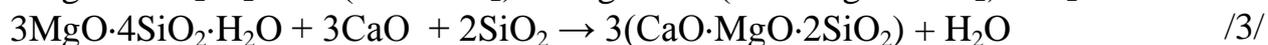
Окраска ряда хромсодержащих пигментов вызвана наличием в них дополнительных цветонесущих фаз – шпинели $MgCr_2O_4$ (коричневато-зелёная)

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.

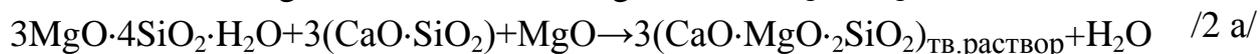
В шестой главе (способы интенсификации процессов синтеза пигментов) исследовали методы получения керамических пигментов, позволяющие повысить способность кристаллических структур к изоморфному замещению, а также снизить содержание дополнительных кристаллических фаз.

В процессе синтеза керамических пигментов на основе природных кристаллических структур образуются продукты, характеризующиеся неоднородным многофазовым составом. При синтезе сложных оксидов из простых различие в коэффициентах диффузии входящих в них катионов может привести к отклонению от стехиометрии. Однофазный материал можно получить, если брать оксид с более высоким коэффициентом диффузии катиона в недостатке по сравнению со стехиометрическим соотношением. Кроме того, в меньшем количестве в состав шихты следует вводить компонент, остающийся в продуктах реакции.

Для снижения количества фаз, содержащихся в продуктах реакций, повышения выхода основного продукта, улучшения однородности состава пигментов исходные компоненты вводили в шихту в нестехиометрических соотношениях. Исследования проводили на примере реакций синтеза диопсида на основе талька и волластонита.



В реакции /2/ уменьшили количество волластонита, в /1/ и /3/ снизили содержание «активных» оксидов MgO и CaO, катионы которых имеют более высокие коэффициенты диффузии по сравнению с оксидами кремния и элементами структур природных минералов. Оксиды-хромофоры вводили эквимолярно вместо оксидов кальция и магния в количестве 0.1-1 моль.



Полученные нестехиометрические составы попадают в поле кристаллизации диопсида: составы по реакциям /2 а/, /3 а/ – в область образования твердых растворов с метасиликатом магния, составы, полученные по реакции /1 а/, граничат с областью образования твердых растворов с волластонитом.

Сравнение рентгенограмм образцов показывает, что более совершенная структура формируется при нестехиометрическом соотношении исходных компонентов, о чем говорит повышение интенсивности диопсидовых рефлексов (рис. 11). Можно утверждать, что в реакциях синтеза диопсидовых керамических пигментов из талька и волластонита (реакции /2 а/ и /3 а/) выход целевого продукта на 10-15 % больше при нестехиометрическом соотношении исходных компонентов.

Исследование реакции /1 а/ 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 ($d = 0.404, 0.246, 0.169$ нм). Для окерманита ($d = 0.422, 0.287, 0.251$ нм) и диопсида ($d = 0.334, 0.303, 0.183$ нм) наблюдается примерно одинаковая интенсивность дифракционных рефлексов. По стехиометрической же реакции образуется доминирующая структура диопсида.

Одни и те же хромофоры дают близкие цветовые оттенки в разных реакциях: никель – салатные, желто-зелёные, хром – серо-зелёные, травянистые, железо – абрикосово-коричневые, красно-коричневые, шоколадные. Исключение составляют кобальтсодержащие пигменты, цвет которых меняется от сиренево-розового в реакции /2 а/, и сиреневого в реакции /3 а/ до ярко-синего в реакции /1 а/. Данный факт подтверждает, что при отклонении от стехиометрии может изменяться кристаллическая структура пигмента, что приводит к кардинальному изменению его окраски.

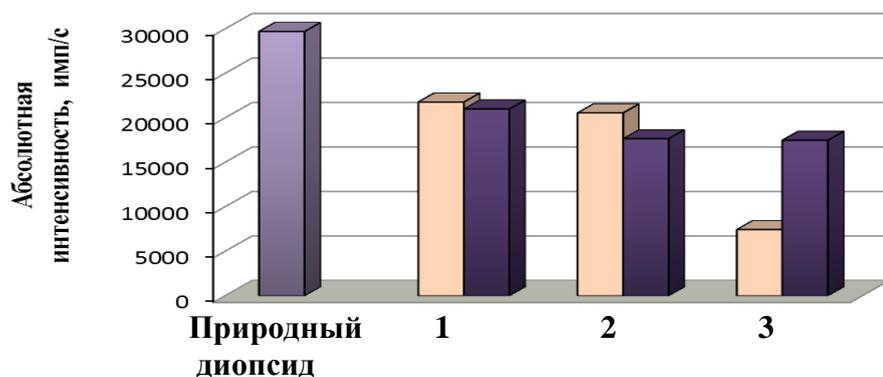
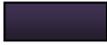
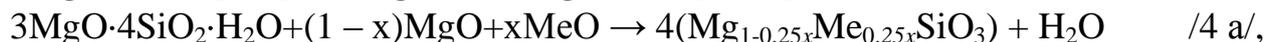


Рис. 11. Диаграмма изменения интенсивности диопсидового рефлекса ($d=0.299$ нм): 1 – реакция /2 а/, 2 – реакция /3 а/, 3 – реакция /1 а/,  – природный диопсид,  – реакции с нестехиометрическим соотношением исходных компонентов,  – реакции со стехиометрическим соотношением исходных компонентов (температура обжига 1200°C)

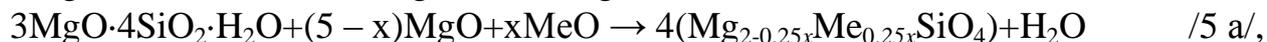
В работе было исследовано влияние минерализаторов на процессы синтеза керамических пигментов со структурами метасиликата магния, форстерита и диопсида по реакциям:

метасиликат магния



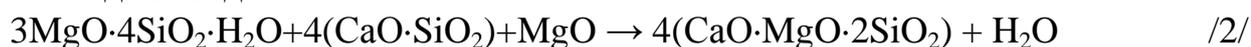
где $x = 0.1-1$ моль.

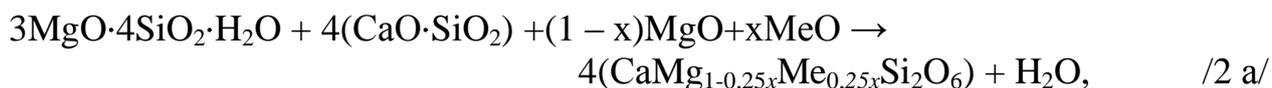
форстерит



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 добавляли разные минерализаторы – топазовый концентрат № 1 месторождения «Копна», борную кислоту и фторид натрия в количестве 3 мас. %.

Для анализа минерализирующего воздействия топазового концентрата, фторида натрия и борной кислоты сравнивали абсолютные интенсивности дифракционных рефлексов метасиликата магния (протоэнстатита) $d=0.316$ нм, форстерита $d=0.246$ нм и диопсида $d=0.299$ нм на рентгенограммах контрольных проб, полученных при добавлении различных минерализаторов и без них (рис. 12). Анализ показывает, что в 5-ой и 2-ой реакциях наиболее активными минерализаторами выступают NaF и борная кислота. На синтез 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 получаются в виде трудноизмельчаемых спёков.

В работе отмечено положительное влияние NaF и топазового концентрата на

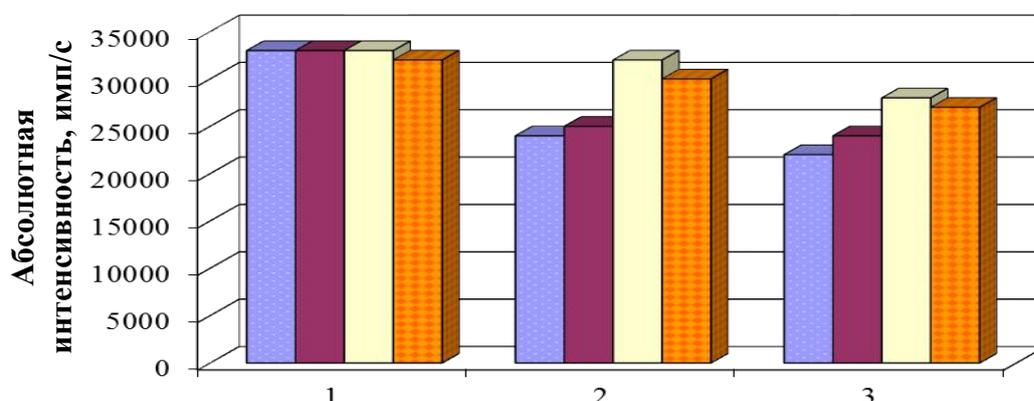


Рис. 12. Изменение абсолютной интенсивности дифракционных рефлексов, характерных для 1 – метасиликата магния ($d=0.316$ нм), 2 – форстерита ($d=0.246$ нм) и 3 – диопсида ($d=0.299$ нм):

■ – без минерализатора; ■ – с топазовым концентратом;
 ■ – с фторидом натрия; ■ – с борной кислотой.

цветность пигментов. Более активное минерализирующее действие фторида натрия по сравнению с топазовым концентратом ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$) объясняется тем, что при одинаковом количестве этих веществ активного фтор-иона содержится в NaF в 3 раза больше.

Одним из приёмов, позволяющих перевести кристаллическое вещество в активное состояние, является гель-метод. В представленной работе использование гель-метода основано на способности волластонита и двухкальциевого силиката аморфизироваться в кислой среде.

При добавлении HCl к волластониту или двухкальциевому силикату идёт процесс гелеобразования, т.к. образуется кремниевая кислота и хлористый кальций:



Это подтверждается и микрофотографиями, представленными на рис. 13.

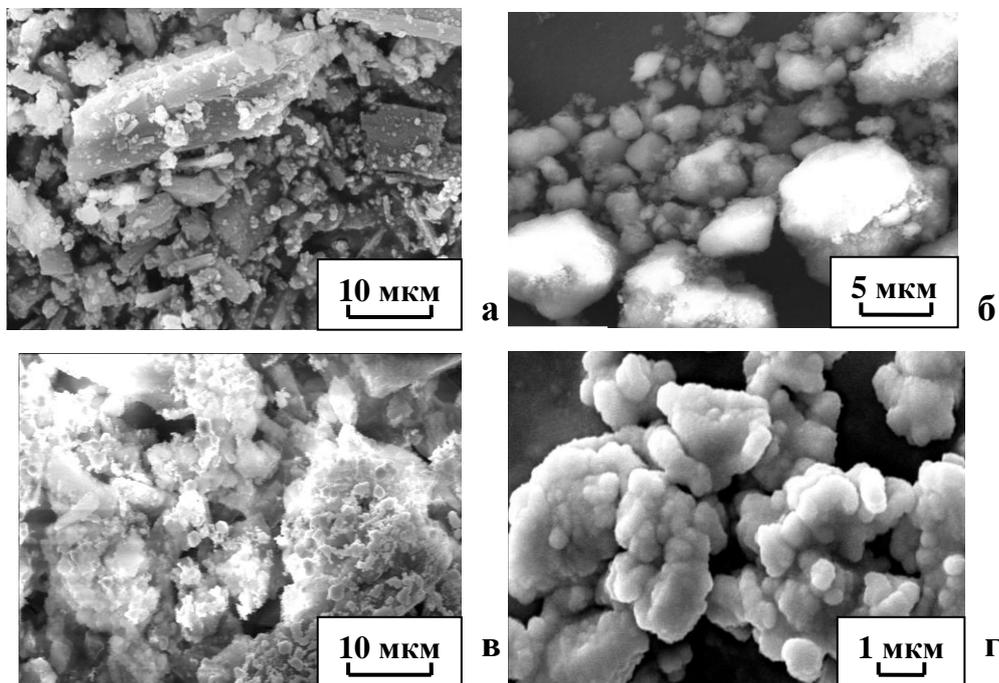


Рис. 13. Микрофотографии волластонита (а, в) и нефелинового шлама (двухкальциевого силиката) (б, г): (а, б) – исходных, (в, г) – после гелеобразования

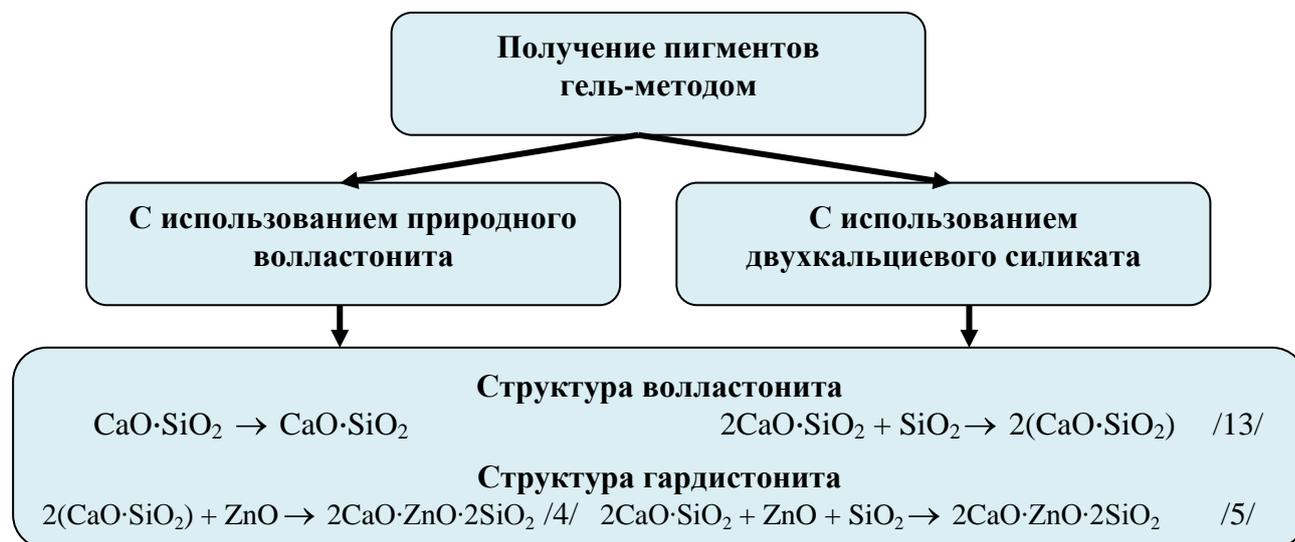


Рис. 14. Схема получения пигментов со структурами волластонита и гардистонита гель-методом

Предполагается, что в гелеобразном состоянии минерал способен усваивать большее количество красящих ионов, чем в кристаллическом.

В работе получали керамические пигменты со структурами волластонита и гардистонита на основе природного волластонита и двухкальциевого силиката,

с использованием геле-метода, в соответствии со схемой (рис 14).

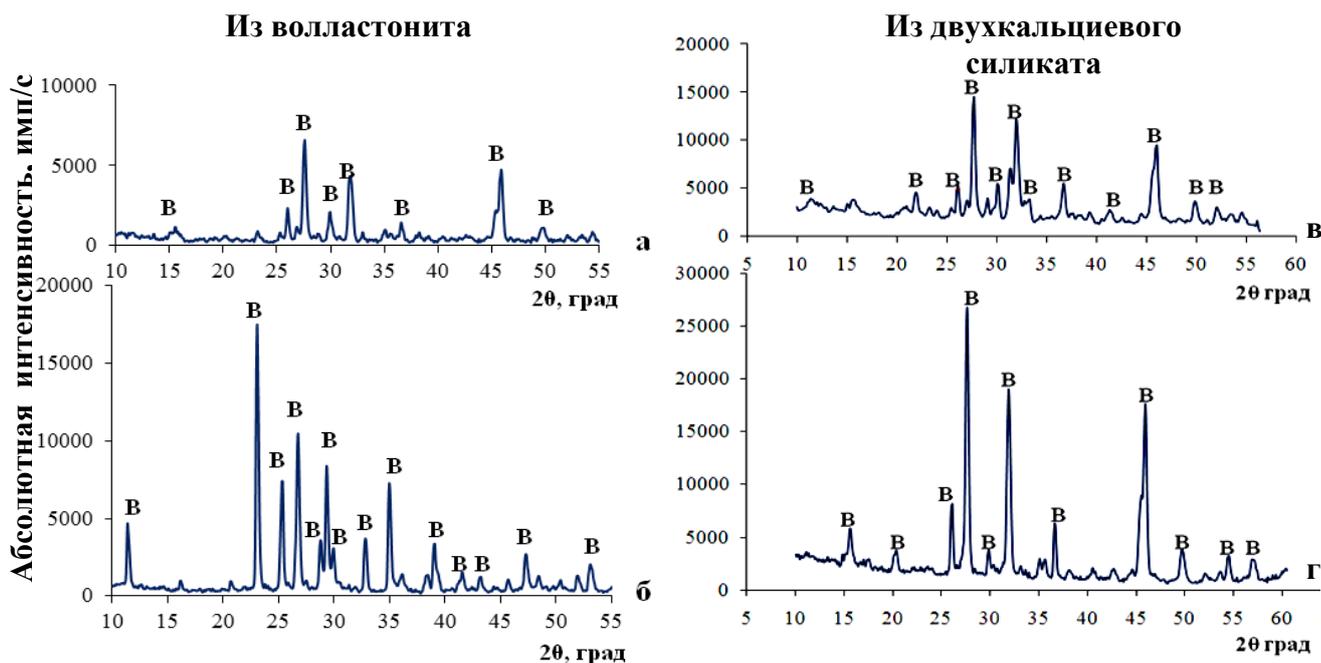


Рис. 15. Рентгенограммы волластонитовых проб, полученных без гелеобразования (а, в), и с использованием гелеобразования (б, г); температура обжига 1200°C , В – волластонит

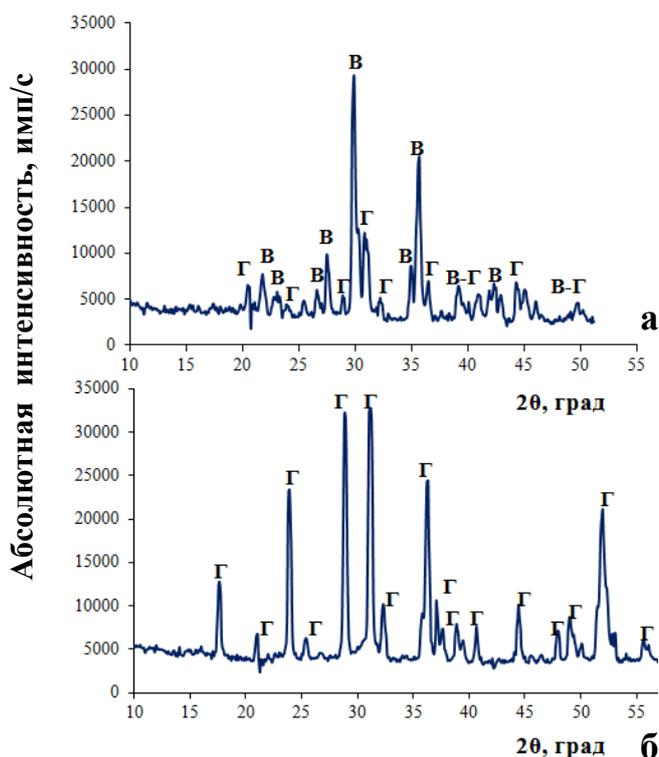


Рис. 16. Рентгенограммы гардистонитовых проб, полученных из волластонита, без применения геле-метода (а) и с применением геле-метода (б), Г – гардистонит, В – волластонит; $T_{\text{обж}}=1100^{\circ}\text{C}$

Результаты рентгенофазового и термического анализа показали, что структура волластонита восстанавливается при обжиге, уже при температуре 1000°C . Сравнение рентгенограмм волластонитовых проб (рис. 15) доказывает, что применение стадии гелеобразования способствует повышению кристалличности структуры волластонита, как при использовании в качестве исходного сырья природного волластонита, так и двухкальциевого силиката. Это выражается в увеличении интенсивности основных дифракционных рефлексов волластонита. Исследование рентгенограмм гардистонитовых проб (рис. 16) показало, что использование геле-метода позволяет на 70% повысить выход гардистонита при синтезе из волластонита. Рентгенограммы гардистонитовых образцов,

полученных из двухкальциевого силиката посредством гелеобразования и без гелеобразования, отличаются незначительно.

Пигменты, прошедшие через стадию гелеобразования, отличаются более высокими значениями чистоты тона (табл. 5), для некоторых пигментов характерно небольшое изменение доминирующей длины волны в рамках спектрального цвета.

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.

Таблица 5 – 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-8	Cr ₂ O ₃ 10	549	52	540	63
двухкальциевый 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
двухкальциевый силикат → гардистонит					
ХН-18	CoO 7.23	477	8	479	12
ХН-25	Cr ₂ O ₃ 4.75	603	7	603	13

Методом, способствующим интенсивному внедрению ионов-хромофоров в структуру минералов, является автоклавная обработка тонкомолотого минерального порошка растворами окрашивающих солей. Природные минералы диопсид и волластонит слюдянские, тремолит алгуйский, цеолит холинский подвергали гидротермальной обработке в смеси с раствором окрашивающей соли в автоклаве при давлении 0.8-1.2 МПа, что соответствовало температуре 170-190°C, в течение 2 часов. Концентрация ионов-хромофоров в растворе составляла 4-5 мас. %. Полученные после гидротермальной обработки порошки обжигали при температурах 950-1000°C.

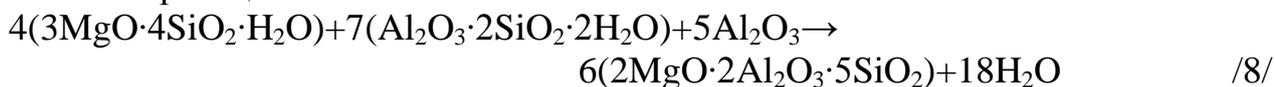
Окрашивание природных минералов в растворах солей происходит по механизму ионного замещения ионов кальция и магния в их решетках на ионы-хромофоров.

Установлено, что не все ионы встраиваются в структуру минералов и дают их окрашивание. Так, например, ионы хрома и меди не вызывает окрашивания в пигментах. Это может быть результатом несоответствия размера и электронного заряда обменивающихся ионов. Исключение составляет пигмент на основе волластонита, который в результате автоклавирования в присутствии CuCl₂·2H₂O и последующего обжига приобретает светло-синюю окраску, а при

подглазурном декорировании дает темно-бирюзовый цвет. В данном случае впервые удалось получить окрашенный пигмент на основе природного минерала и ионов меди.

На примере кордиеритовых пигментов в работе исследовали способы получения путём кипячения и автоклавной обработки многокомпонентной шихты растворами солей-хромофоров.

Синтез кордиерита проводили из смеси талька, каолина и глинозема, согласно реакции:



Применение автоклавирования и кипячения в ряде случаев обуславливает различные оттенки пигментов одного и того же состава (табл. 6).

Таблица 6 – Цвет пигментов и красок

Ион-хромофор	Цвет пигментов Тобж=1200°С				Цвет красок Тобж=1200°С	
	Кипячение		Автоклавирование		Кипячение	Автоклавирование
	Цвет	Длина волны, нм	Цвет	Длина волны, нм		
Fe ³⁺	красно-коричн.	730	оранжево-коричн.	710	красно-коричнев.	красно-коричневый
Cu ²⁺	желто-коричн.	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
Cr ³⁺ -Co ²⁺	голубой	490	сине-зелёный	498	голубовато-зелёный	сине-зеленый

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.

Введение стадий кипячения и, особенно, автоклавирования позволяет ускорить диффузионные процессы при синтезе пигментов и частично перенести их в область низких температур при участии жидкой фазы (раствора). При использовании метода автоклавной обработки 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 и получить пигменты с более устойчивой и насыщенной окраской.

В заключении работы дан анализ структуры рынка керамических пигментов в России, представлены сравнительные экономические показатели

Таблица 7 – Области применения синтезированных пигментов

Исходное сырьё	Полученная структура	Цвет	Температура синтеза, °С	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	Высокотемпературные подглазурные краски, фарфоровые глазури
	Форстерит $2\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$	(Ni^{2+}) – жёлто-зелёный (Co^{2+}) – ярко-сиреневый	1300	
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		
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	
Воластонит $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	Сфен $\text{CaO}\cdot \text{TiO}_2\cdot \text{SiO}_2$	(Ni^{2+}) – зеленовато-жёлтый	1200	
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$		(Cr^{3+}) – оливковый (Fe^{3+}) – красно-коричневый		
Воластонит $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	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		
Воластонит $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	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		
Воластонит $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	Окорманит $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$	(Ni^{2+}) – салатный (Fe^{3+}) – красновато-вишнёвый		
Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$		(Cr^{3+}) – жёлто-зелёный		

<i>Продолжение таблицы 7</i>					
Исходное сырьё	Полученная структура	Цвет	Темп. синтеза, °С	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	1200		
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			
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
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 $(\text{Na}, \text{K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Клиноптилолит $(\text{Na}, \text{K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	(Fe^{3+}) – красно-кирпичный	1000		

получения пигментов по традиционной технологии и с применением нетрадиционного сырья, предложенного в данной работе. В соответствии со степенью устойчивости керамических пигментов к высоким температурам, воздействию глазурей и флюсов, определены области их использования (табл. 7). Разработана обобщённая технологическая схема получения керамических пигментов, отражающая как традиционный подход, так и новые способы синтеза – через гель-стадию и с использованием автоклавной обработки (кипячения) шихты.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. 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 красящих оксидов в исходных сырьевых материалах составляет до 0.5 мас.%. Сырьё, содержащее большее количество красящих примесей, целесообразно использовать в комбинации с более чистыми природными материалами, или химическими реактивами при совокупном содержании примесей в смесях не более 0.5 мас. %.
2. 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. %. Область использования пигментов со структурами диопсида и волластонита – в составах надглазурных и подглазурных красок, для окрашивания керамических масс, глазурей. Цеолитовые пигменты более легкоплавки, их можно применять в надглазурных красках, легкоплавких глазурях.
3. 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).
4. Природные минералы (тальк, волластонит, каолин) и техногенный двухкальциевый силикат (нефелиновый шлам), являются основой для синтеза керамических пигментов со структурами сложных оксидов и силикатов, что позволило расширить классификацию керамических пигментов, за счёт структур диортосиликатов – окерманита, гардистонита, геленита. Использование двухкальциевого силиката для получения ряда кристаллических структур – сфена, геленита, гардистонита, окерманита в области температур 1100-1200°C даёт больший выход целевых минералов на 20-60 мас. % по сравнению с использованием волластонита.
5. Встраивание ионов-хромофоров в кристаллическую структуру минерала сопровождается структурными искажениями. При замещении ионами-хромофорами более крупных катионов наблюдается уплотнение кристаллической решётки до 3.5 % (например, в случае волластонита), а при встраивании крупных катионов в позиции более мелких, или приблизительно равных им происходит расширение кристаллической решётки до 1.2 % (например, у кордиерта). На примере кобальт- и хромсодержащих пигментов

определены особенности встраивания двухзарядных и трёхзарядных катионов. 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 в позициях Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} .

6. Использование нестехиометрических соотношений исходных компонентов в реакциях твердофазового синтеза диопсидовых пигментов из талька и волластонита приводит к увеличению выхода целевого продукта на 10-15 мас. %. Предварительный перевод исходных компонентов в гелеобразное состояние способствует синтезу пигментов с более правильной и упорядоченной кристаллической структурой, позволяет, например, повысить выход гардистонита при синтезе из волластонита на 70 мас. %. Пигменты, полученные через гель-стадию, характеризуются более высокими значениями чистоты тона. Введение стадии автоклавирования шихты при использовании раствора соли хромофора позволяет ускорить диффузионные процессы в области низких температур и снизить температуру синтеза пигментов.

7. Пигменты со структурами метасиликата магния, муллита, форстерита устойчивы при температурах обжига 1250-1300°C, их можно использовать для получения высокотемпературных красок, окрашивания фарфоровых глазурей. Пигменты с температурой синтеза до 1200°C включительно (диопсидовые, геленитовые, гардистонитовые, окерманитовые и др.) рекомендуются для получения надглазурных и подглазурных керамических красок, окрашивания плиточных глазурей. Пигменты, полученные с использованием двухкальциевого силиката (нефелинового шлама) могут применяться для окрашивания керамических масс, архитектурно-строительных, отделочных материалов, сухих строительных смесей.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в центральной печати

- 1.** 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.
- 2.** Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. Цеолиты – сырьё для керамических пигментов // Стекло и керамика. – 1998. - №2. – С.25-26.
- 3.** Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещагин В.И. Керамические пигменты на основе талька // Стекло и керамика. – 1997. - № 3. - С.17-20.
- 4.** 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.
- 5.** 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.
- 6.** 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.

7. Погребенков В.М., **Седельникова М.Б.** Керамические пигменты на основе природных минералов // Стекло и керамика. – 2002. - №12. – С.10-13.
8. **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.
9. **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
10. **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
11. **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
12. **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
13. **Седельникова М.Б.**, Погребенков В.М., Использование нетрадиционных способов получения кордиеритовых керамических пигментов // Стекло и керамика. – 2008. – № 8, С. 32-35.
14. **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.
15. **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.
16. **Седельникова М.Б.** Закономерности изменения пределов растворимости хромофоров в силикатных структурах керамических пигментов. // Известия ТПУ, Химия – 2010. – Т 317. – №3. – С. 81–86.
17. **Седельникова М.Б.** Критерий использования природного минерального сырья для получения керамических пигментов. // Техника и технология силикатов – 2011. – Т.18. - № 1. – С.13-15.
18. **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.
19. **Седельникова М.Б.**, Лисеенко Н.В., Погребенков В.М., Керамические пигменты со структурой диортосиликатов // Известия ТПУ, Химия – 2011. – Т 318. – №3. – С. 31–36.
20. **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. - Т55. - № 5/2 - С. 247-251.
21. **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.

Патенты

- 22.** 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.
- 23.** 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.
- 24.** 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.
- 25.** 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.
- 26.** 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.
- 27.** 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.
- 28.** 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.
- 29.** 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.
- 30.** 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.
- 31.** 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.
- 32.** 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.
- 33.** 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

34. Патент № 2424988 РФ. МПК C03C 1/04. Шихта для получения керамического пигмента синего цвета в системе CaO-MgO-SiO₂ /**Седельникова М.Б.**, Погребенков В.М., Лисеенко Н.В. // Заявлено 28.12.2009. Опубл. 27.07.2011, Бюл. № 21.

35. Патент № 2437849 РФ. МПК C03C 8/02 Шихта для получения глазури светло-коричневого цвета / **Седельникова М.Б.**, Погребенков В.М., Недопекина Е.В. // Заявлено 01.07.2010. Опубл. 27.12.2011, Бюл. № 36.

Другие публикации

36. 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

37. 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

38. **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.

39. 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.

40. **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>).

41. 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. – том I. – С.103-105.

42. 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. – том I. – С.105-107.

43. 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.

44. 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.

45. Погребенков В.М., Неволин В.М., **Седельникова М.Б.**, Черкашина А.Ю. Получение и исследование керамических пигментов на основе отхода СВД-катализатора серноокислотного производства // Материалы 2 Всероссийской

научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск – 2002. – Т.1. – С.129-130.

46. 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.

47. 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.

48. 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.

49. 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.

50. 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.

51. 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

52. 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.

53. 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.

54. 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.

55. Sedelnikova M. B. Production of nanostructured ceramic pigments // Nanophotonics and Nanomaterials: German-Russian Forum. – Tomsk: Publishing House TPU, 2010. – С. 38

56. 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.