

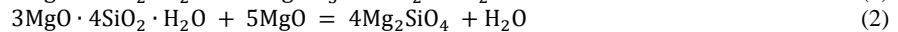
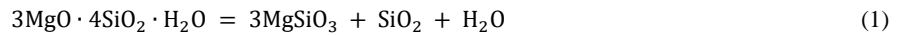
МАГНЕЗИАЛЬНОСИЛИКАТНЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ТАЛЬКА
Меженин А.В.

Научный руководитель профессор Верещагин В.И.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение. Керамические пигменты, предназначенные для поверхностного и объёмного окрашивания, находят широкое применение при производстве бытовой, декоративной и архитектурно-строительной керамики. Синтез большинства кристаллических соединений, используемых при производстве пигментов, затруднён необходимостью применения в качестве сырья дорогих химических реактивов и высокотемпературного (1300 – 1400 °С [2]) обжига. Важной задачей при этом является расширение ассортимента и цветовой палитры предлагаемых пигментов и красок, получаемых из недефицитных и доступных материалов. В связи с этим значительный интерес представляет использование природного минерального сырья отечественных месторождений, использование которого позволит снизить себестоимость производства пигментов и сократить зависимость от импортных реактивов.

Примером легкодоступного минерального сырья, подходящего для решения этой задачи, является природный тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, добываемый в России на Онотском, Алгуйском и Киргитейском месторождениях. Его термическая диссоциация при 900 – 1000 °С приводит к образованию кристаллической фазы энстатита MgSiO_3 (реакция 1). При добавлении к тальку дополнительного количества MgO , применяемого также для связывания образующегося кристобалита SiO_2 , возможно получение фазы форстерита Mg_2SiO_4 в соответствии с реакцией 2. Окрашивание пигментов при этом достигается за счёт введения добавок d-элементов с близкими к магнию ионными радиусами, в частности, соединений Co , Ni , Fe , изоморфно замещающих Mg^{2+} в кристаллической решётке силикатов.



Получение метасиликата магния и форстерита с использованием чистых оксидов затруднено вследствие структурных и энергетических факторов. Альтернативным приёмом является метод низкотемпературного фторирования природного силикатного сырья с использованием гидрофторида аммония (ГДФА) NH_4HF_2 с последующей сублимацией летучих комплексов кремния при нагревании. Данный метод позволяет получать обеднённые кремнезёмом прекурсоры со стехиометрией силикатов магния и таким образом регулировать химический и фазовый состав получаемых материалов [3]. Ожидается, что происходящая при этом химическая активация зёрен талька будет способствовать интенсификации процессов синтеза силикатов магния и облегчению встраивания ионов-хромофоров в их кристаллические решётки. Это позволило бы снизить число примесных фаз шпинелей и силикатов Co и Ni , что должно привести к получению более однородных пигментов яркой, чистой окраски.

Цель работы. Получение кобальтсодержащих магнезиальносиликатных пигментов на основе частично фторированного талька и исследование их цветовых характеристик.

Методика проведения работы. В качестве исходных материалов для получения прекурсоров фторированного талька использовались онотский тальк сорта экстра и гидрофторид аммония (ГДФА) квалификации ЧДА. Расчёт смесей для фторирования вёлся по мольным соотношениям компонентов (таблица 1), близких к стехиометрическим в реакциях 3 и 4 получения силикатов магния из талька.

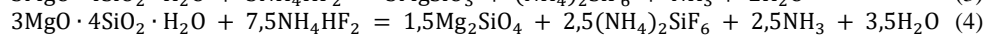
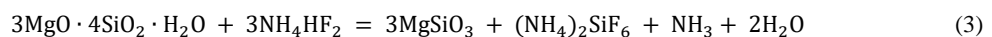


Таблица 1

Составы смесей для фторирования талька

Шифр состава	Мольное отношение ГДФА/тальк, моль/моль	Содержание компонентов в смеси, % мас.	
		Тальк	ГДФА
T-0	0,0	100,0	0,0
T-25	2,5	72,7	27,3
T-30	3,0	68,9	31,1
T-35	3,5	65,5	34,5
T-75	7,5	47,0	53,0

Для получения прекурсоров тальк подвергался измельчению в планетарной мельнице до удельной поверхности порядка 4,0 – 4,5 м²/г и смешивался с ГДФА в размольном барабане. Фторирование проводилось путем термообработки смесей при 180 °С в течение 1 часа и сублимационной очистки при 400 °С в течение 4 часов для полного удаления непрореагировавшего ГДФА, гексафторосиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и других летучих продуктов фторирования.

Синтез пигментов производился из чистого талька и порошковых прекурсоров на его основе. Источником иона-хромофора выступал гексагидрат нитрата кобальта (II) квалификации ХЧ, взятый в количестве 3 – 15 % мас. в пересчёте на CoO . В состав шихты пигментов наиболее интенсивного цвета дополнительно вводилось 5 % мас. добавок-минерализаторов, в качестве которых использовались фториды бария, натрия и кальция квалификации ЧДА. Сухие смеси готовились в вибромельнице, после чего обжигались в печи с карбидокремневыми нагревателями при температурах 900 – 1200 °С и выдержке 2 часа.

Для получения подглазурных красок использовалась фарфоровая глазурь следующего состава: каолин – 4 %, кварц – 27 %, полево шпат – 26 %, маршалит – 16 %, бой фарфоровых изделий – 27 %. Пигменты механически смешивались с глазурью в различных соотношениях и в виде спрессованных образцов-дисков подвергались вторичному обжигу при 1250 °С. Определение фазового состава измельчённых материалов проводилось на дифрактометре ДРОН-3М. Качественный рентгенофазовый анализ выполнялся с использованием базы данных порошковых дифрактограмм ICDD PDF-2 2004 года.

Результаты. Кобальтовые пигменты на основе талька и прекурсоров после обжига приобретают розовую окраску, интенсивность которой равномерно увеличивается при повышении температуры синтеза до 1200 °С и увеличении содержания оксида хромофора до 15 % мас. Их фазовый состав представлен метасиликатом магния $MgSiO_3$ и твёрдым раствором $(Mg, Co)_2SiO_4$ оливиновой структуры, образование которого наиболее вероятно при изоморфном замещении Mg^{2+} на Co^{2+} . В пигментах, полученных на основе прекурсоров, отсутствует образующийся при разложении талька кристобалит SiO_2 .

Низкая степень фторирования исходного талька практически не оказывает влияния на цвет пигментов. Значительно отличается цвет пигментов на основе состава Т-75 с повышенной степенью фторирования. В интервале температур обжига 900 – 1200 °С он последовательно изменяется от тёмно-зелёного до серого, что предположительно связано с образованием самостоятельной фазы норбергита $Mg_3SiO_4F_2$ из-за наличия большого количества побочного MgF_2 в продукте фторирования талька.

Цвет подглазурных красок, полученных на основе составов с 15 % мас. CoO , значительно отличается от цвета исходных пигментов и зависит от соотношения пигмент/глазурь. При содержании пигмента менее 30 % мас. все краски имеют одинаковый тёмно-синий цвет, что свидетельствует о растворении Co^{2+} в силикатной глазури и его переходе в состав стеклофазы. При увеличении количества вводимого пигмента более 50 % мас. окраска представлена оттенками фиолетового, что, предположительно, связано с образованием силиката кобальта Co_2SiO_4 , который имеет характерный тёмно-фиолетовый цвет. Во всех случаях цвет получаемых красок практически не зависит от степени фторирования исходного талька. Исключением является состав Т-75, краски на основе которого имеют серо-синий цвет.

Введение в шихту 5 % мас. добавок фторидов натрия, бария и кальция существенно изменяет цвет пигментов и подглазурных красок на их основе (таблица 2), что позволяет получать оттенки от сиреневых (пигменты с добавкой NaF , BaF_2) до красно-фиолетовых (краски с добавкой CaF_2). Это связано с минерализующим действием фтор-ионов, которые не участвуют в образовании «мостиковых связей» между кремнекислородными тетраэдрами и тем самым способствуют разрыву связей в кристаллических решётках силикатов [1]. Фтораммонийная обработка природного талька при этом существенно не сказывается на цветовых характеристиках кобальтсодержащих магниезиальносиликатных пигментов.

Таблица 2

Цветовые характеристики полученных пигментов и красок на их основе

Магнезиальносиликатные пигменты (15 % мас. хромофора CoO , синтез при температуре 1200 °С)			Подглазурные краски (фарфоровая глазурь, обжиг при температуре 1250 °С)	
Исходные составы	Содержание добавок, % мас.	Цвет	Содержание пигментов, % мас.	Цвет
Т-0, Т-25, Т-30, Т-35	Без добавок		50 %	
	5 % NaF		10 %	
	5 % BaF_2		90 %	
	5 % CaF_2		90 %	
Т-75	Без добавок		50 %	

Литература

1. Пищ, И.В. Керамические пигменты [Текст] / И.В. Пищ, Г.Н. Масленникова – Мн.: Высшая школа, 1987. – 132 с.
2. Седелникова, М.Б. Керамические пигменты на основе природного и техногенного минерального сырья [Текст]: монография / М.Б. Седелникова, В.М. Погребенков; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 262 с.
3. Шарафеев, Ш.М. Керамические материалы на основе фторированного талька [Текст] / Ш.М. Шарафеев, В.И. Верещагин, А.В. Меженин // Стекло и керамика. – 2022. – Т. 95. – № 2. – С. 20–26. – DOI: 10.14489/glc.2022.02.pp.020-026