Синтез на цериеви керамични пигменти в системата $CaO-MgO-SiO_2$

Цветан Димитров, Драгостин Маринов

Synthesis of cerium ceramic pigments in the system $CaO-MgO-SiO_2$: *In the paper presented experiments have been carried out on synthesis of ceramic pigments from the $CaO-MgO-SiO_2$ system with cerium as a chromophore element. The technology of solid phase sintering have been applied for their obtaining. Detection of the phases have been studied dy X-ray diffraction analysis. It was established that the main crystalline phase obtained at 1000°C. Particle size of the pigments have been determined by scanning electron microscopy. The colour characteristics are measured spectrophotometrical way.*

Key words: *pigment, colour, ceramic, chromophore elements*

ВЪВЕДЕНИЕ

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

Някои автори са работили [6] и са постигнали добри резултати при получаването на керамични пигменти с богата цветова гама и с кристална структура на сложни оксиди и силикати в системата $CaO-MgO-SiO_2$, основно акерманит и мелилит.

Акерманита е минерал от групата на мелилита с обща формула $Ca_2MgSi_2O_7$, който кристализира в тетрагонална сингония и образува пластинчати и пръчковидни кристали, понякога и агрегати. Той е калциево-магнезиев силикат и е изоморфен с геленита и мелилита. Цветът най-често е бял с жълтеникъв оттенък или жълто-кафяв. Този минералал е огкрит само в някои бързоохладени вулканични шлаки.

Целта на настоящата работа е получаване и изследване на цериеви пигменти в системата $CaO-MgO-SiO_2$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Основни суровини

Основни суровини за синтеза на пигментите по метода на твърдофазно спичане са $SiO_2.nH_2O$, $CaCO_3$, MgO и CeO_2. Използваната суровина за внасяне на SiO_2 в системата - $SiO_2.nH_2O$ е значително по-реактивоспособна от обикновения кварцов пясък и е със степен на дисперсност на частиците в диапазона 2-7μm. Първоначално след накаляване в платинов тигел е определено съдържанието на SiO_2 и H_2O в $SiO_2.nH_2O$ и то е както следва : SiO_2 - 76,3% и H_2O - 23,7%.

Първоначално не са използвани минерализатори, като целта е да се проследи минерализиращата роля на хромофорния йон Ce^{4+}. За намаляване температурата на синтеза и ускоряване процесите на образуване на новата фаза като минерализатор е избран CaF_2, тъй като образува стопилки с по-ниско значение на повърхностното напрежение и е сравнително активен. Ролята на флуоридите при синтеза на пигментите се обяснява с тяхната по-ниска температура на топене в сравнение с другите компоненти на реакционната смес. Получаващият се летлив SiF_4 изпълнява транспортна роля и пренася йоните Si^{4+} до мястото на реакцията при което се образува основния минерал. Минерализаторът CaF_2 е внесен в количество от 5 мас% над 100%.. Синтезирани са 3 пигмента - 0,3mol CeO_2, 0,5mol CeO_2 и 0,7mol CeO_2, като рецептурните състави са представени в табл.1

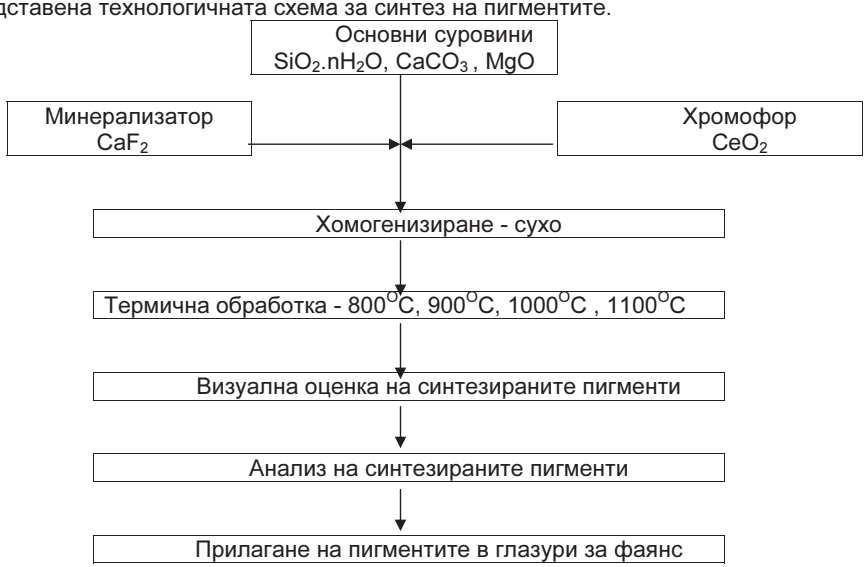
Таблица 1. Състави на синтезираните пигменти в мас.%

		$CaCO_3$ мас.%	MgO мас.%	$SiO_2.nH_2O$ мас.%	CeO_2 мас.%	CaF_2 мас.% над 100%
Пигмент 1	0,3mol CeO_2	40,6	9,5	37,5	12,3	+5
Пигмент 2	0,5mol CeO_2	34,8	9,1	36,5	19,7	+5
Пигмент 3	0,7mol CeO_2	29,0	8,9	35,2	26,9	+5

Метод на синтез

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

Съществен момент при синтеза на пигментите е точното дозиране на различните компоненти и спазване на определената рецепта. Количествата от материалите по рецептата за 100g. шихта се претеглят на везни с точност до 0,1 g., след което се смесват и хомогенизират в планетарна мелница PULVERIZETE – 6 на фирмата "FRITCH" на сухо. Изпичането се проведе в лабораторна муфелна пещ със скорост на нагряване - 300-400°C\час при атмосфера въздух в покрити порцеланови тигли с изотермична задръжка при крайната температура от 2 часа. Пигментите бяха изпечени при 800 ^{o}C, 900°C, 1000°C, 1100°C. На фиг.1 е представена технологичната схема за синтез на пигментите.



Фиг.1 Технологична схема за синтез на пигментите

Методи за анализ

Получените след изпичане пигменти бяха подложени на рентгенофазов анализ на апарат "PHILIPS" -APD-15, CuKα за изучаване на фазообразуването в зависимост от температурата и вида на хромофорния йон.

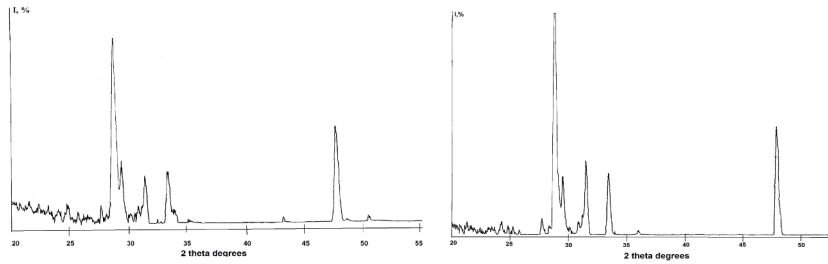
На пигментите бяха снети UV-Vis спектри в суспензия в глицерин на спектрофотометър Hewlett Packard 8452A. Цветът на пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин.

Пигментите бяха наблюдавани на сканиращ електронен микроскоп TESCAN, SEM/FIB LYRA I XMU).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Рентгенофазов анализ

Като основна фаза се открива съединението, Mg_3CeO_4, като допълнителна се открива акерманит. Mg_3CeO_4 се установява по пиковете (d, nm) I, %: 0.311(100) – 0.190(60). Акерманита се идентифицира по линиите (d, nm) I, %: 0.288(100) - 0.268(100) – 0.554(10). При добавянето на минерализатор се наблюдава увеличаване на количеството акерманит и следователно избледняване на жълтия цвят.



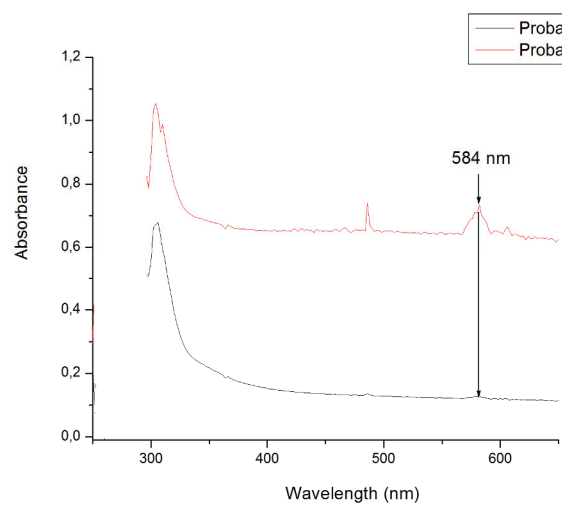
A) B)

фиг.2 Рентгенограми на синтезирания пигмент №2 при:
A) 900°C B) 1100°C

При повишаване на температурата от 900°C на 1100°C се наблюдава увеличение количеството Mg_3CeO_4 и преминаване на бледожълтия цвят в розов.

На фиг. 3 е показан UV-Vis спектър в суспензия в глицерин на синтезираните пигменти изпечени при 1100°C.

От фигурата се вижда, че цвета на пигмента се дължи на ивицата при 584nm и може да се направи заключението, че цвета на проба 2 е по-наситен от цвета на проба 1, което се потвърждава и от определените цветови координати.



фиг.3 UV-Vis спектър на синтезиран пигменти с 0,3mol CeO_2 /проба 1/ и 0,5mol CeO_2 /проба 2/ при 1100°C

Измерване на цвета

Цветовите координати бяха измерени в системата CIELab /табл.2./, където – L* - яркост, L* = 0 – черен цвят, L* = 100 – бял цвят.

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

На фиг. 4 е представено цветовото пространство на системата CIELab.

Фиг. 4 Цветовото пространство на системата CIELab

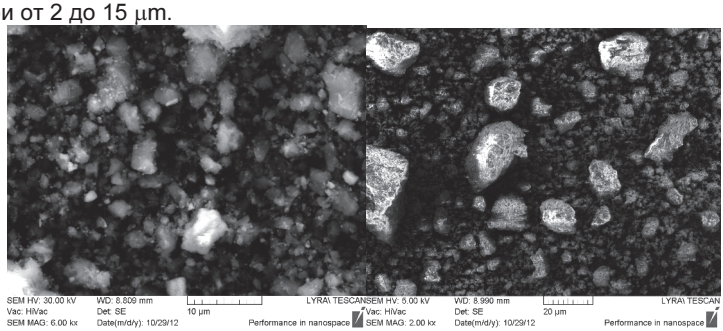
Таблица 2. Цветови координати на синтезираните пигменти

		L*	a*	b*	X	Y	Z
Пигмент 1	900ºC	97,64	1,43	5,19	89,93	94,03	93,12
Пигмент 1	1000ºC	96,10	2,27	4,91	86,77	90.25	88,25
Пигмент 1	1100ºC	94,70	3,10	4,77	83,33	86,91	85,07
Пигмент 2	900ºC	96,82	1,76	6,10	88.17	91,99	89,74
Пигмент 2	1000ºC	95,89	2,39	5,74	91,04	94,64	92,20
Пигмент 2	1100ºC	93,82	3,25	5,47	90,26	94,48	93,16
Пигмент 3	900ºC	96,24	2,88	8,29	87,42	90,58	85,26
Пигмент 3	1000ºC	94,07	3,42	8,11	89,68	92,62	87,52
Пигмент 3	1100ºC	91,58	3,84	7,38	77,32	79,76	75,80

От представените резултати се вижда, че с увелечаването на съдържанието на CeO_2 се забелязва намаляване на светлотата – показател L*. С увеличаване на температурата на изпичане се забелязва тенденция за увеличаване на червения цвят a* и намаляване на жълтия цвят (+b*).

Електронно-микроскопски изследвания

Целта е да се проследи степента на дисперност на частиците на пигмента и тяхната склонност към агрегации. На фиг.3 е представена микрография на пигмент синтезиран при 1000°C. От снимката се вижда, че се наблюдават кристали с размери от 2 до 15 μm.



Фиг.3 Микрофотографии на пигмент 2 синтезиран при 1000°C

Синтезираните пигменти могат успешно да се прилагат в бяла покривна глазура за фаянс. Изпитанията са проведени в " Хан Аспарух " АД гр. Исперих, като глазираните ръчно плочки бяха изпечени в скоростна ролкова пещ при температура на изпичане 1026°C и време на изпичане 52 минути. Получават се приятни пастелни цветове.

ИЗВОДИ

1. Получени са цериеви пигменти на основата на акерманит.
2. Получените са пигменти със с розово-кафяв цвят.
3. Получените пигменти се характеризират с дисперсност на частиците в диапазона от 2 до 15 μm.
4. Синтезираните пигменти могат успешно да се прилагат в глазури за фаянс.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Георгиев Д., Б. Богданов, Художествено декориране на керамични изделия, Изд. «Балтика 2002», Бургас, 204 стр, 2007.

[2] Georgiev D., G. Jordanov, Art Glazes, Second Balkan Conference on glass science and Technology, 14th conference on glass and ceramics, 2003, Varna, Proceedings, vol.1.Glass, 254-257.

[3] Šulcovб P., L. Vitбskovб, M. Trojan, Study of $Ce_{0.9}Tb_{0.05}L_{0.05}O_{1.975}$ compoundsas ceramic pigments, Journal of Mining and Metallurgy 44 B, 2008, 83 - 89

[4] Георгиев Д., Д.Гогов, Изследвания върху получаване на пигменти на основата на редкоземни елементи, Доклади на международна научна сесия „Управлние и образование" , Университет „Проф.д-р Ас.Златаров", Бургас, 2007, кн. 2, том 3, 306-309.

[5] Jitendra Kar, Ron Stevens, Christopher Bowenb, Rare-earth cuprates for ceramic colouring application- An investigation, Journal of Alloys and Compounds 455 (2008) 121–129

[6] Wasilchenko Y.O., Liseenko N.V., Kautsman E.J., Sedelnikova M.B.,Rosanova Ya.V. Producing of ceramic pigments with akermanite structure, Prospects of fundamental sciences development VI International Conference of students and young scientists Russia. – Tomsk, 2010, 756-757

За контакти:

Доц. д-р Цветан Димитров, РУ"Ангел Кънчев" Филиал Разград, катедра „Химия и химични технологии"; e-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Ас. Драгостин Маринов, РУ"Ангел Кънчев" Филиал Разград, катедра „Химия и химични технологии"; e-mail: marinov_dr@mail.bg , докторант към Университет "проф. А.Златаров" гр. Бургас

Докладът е рецензиран.