

## Зеленые керамические пигменты гранатового типа на базе гранулированного доменного шлака

Зайчук Александр

**Green ceramic pigments the pomegranate type based on granulated blast-furnace slag.** Theoretical and experimental studies proved the possibility of obtaining ceramic pigments with the structure of chromic pomegranate in the system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  based on granulated blast-furnace slag. The expediency of increasing the acidity of the nature of these pigments by equimolar replacement of part of the oxide of silicon dioxide on the phosphorus (V) oxide is established. This replacement promotes strengthening of purity and intensity of green coloring, and also decrease in temperature of roasting to 1100–1150°C. Prospects of application of the developed pigments for coloring of various glass coatings were shown.

**Keywords:** Ceramic pigments, blast-furnace slag, uvarovit, thermodynamic calculations, crystal phases structure, optical and color indicators, glassed coatings

### ВВЕДЕНИЕ

Среди известных разновидностей гранатов хромосодержащий минерал уваровит ( $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ ) обладает зеленой окраской и устойчив вплоть до температуры 1370°C. На его основе получают керамические пигменты, которые нашли практическое применение при получении глазурных и эмалевых покрытий, а также различных видов керамических красок зеленого цвета [1, 2]. В тоже время, такие пигменты синтезируют с использованием технически чистого сырья при высоких температурах (1200–1250°C) в присутствии минерализаторов (соединений бора, фтора и щелочных металлов), а процессы, связанные с их получением отличаются сложностью и мало изучены.

Поэтому с целью снижения себестоимости и расширения сырьевой базы для производства уваровитсодержащих керамических пигментов нами была рассмотрена возможность привлечения для их синтеза доменного гранулированного шлака, который характеризуется высоким содержанием оксида кальция и диоксида кремния (суммарно около 82 мас.%) и преимущественно представлен активной стекловидной фазой.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

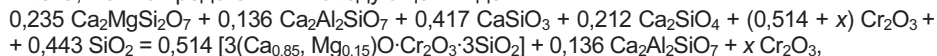
В работе использовали гранулированный доменный шлак одного из металлургических предприятий Украины, продуктами кристаллизации которого является твердый раствор между окерманитом и геленитом (мелилит), а также мета- и ортосиликаты кальция. Расчетный минералогический состав опытного шлака представлен ниже, моль:

$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  (окерманит) – 0,235;  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  (геленит) – 0,136;  $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (псевдоволластонит) – 0,417;  $\gamma\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (шеннонит) – 0,212.

Проведенные термодинамические исследования в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  показали высокую вероятность образования хромового граната в температурном интервале 873–1573К при непосредственном участии минералов доменного шлака (окерманита, мета- и ортосиликатов кальция). Можно предположить, что кристаллофазовый состав пигментов, полученных в исследуемой системе, преимущественно будет представлен уваровитом. Необходимо отметить, что наиболее предпочтительным конечным продуктом реакций с участием шлаксодержащего минерала геленита в изучаемом температурном интервале является анортит, в случае необходимого содержания в системе свободного диоксида кремния. Связывание геленита приведет к незначительному уменьшению теоретического выхода хромового граната с 87,2 до 86,8 мас.%. В тоже время, сохранение в продуктах обжига пигментных шихт гелениновой фазы позволит

использовать максимально возможное количество гранулированного доменного шлака в исходных шихтах (63–64 мас.%) в сравнении с анортитсодержащими пигментами (58–59 мас.%).

Учитывая данные проведенных термодинамических расчетов, результирующий процесс получения уваровитсодержащих пигментов с использованием доменного шлака, можно представить в следующем виде:



где значения  $x$  изменяются в пределах от 0 до 1,028

При этом было изучено различное количественное соотношение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  к твердому раствору на основе уваровита в фазовом составе опытных пигментов.

Обжиг пигментов проводили в температурном интервале 1150–1250°C с выдержкой в течение 1 часа.

Для проверки полученных расчетных данных были проведены рентгенофазовые и ИК-спектроскопические исследования опытного керамического пигмента, состав которого максимально приближался к стехиометрическому уваровиту (содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляло 0,514 моль).

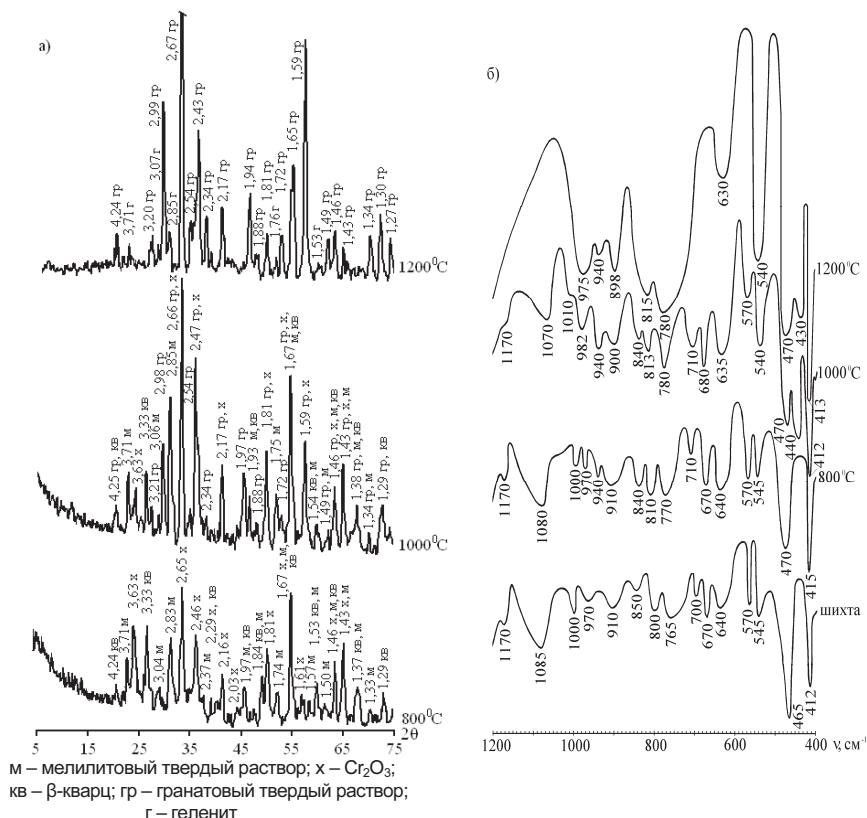


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) опытного керамического пигмента (содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,514 моль), полученного при различных температурах

Сравнительный анализ дифрактограмм показал (рис. 1а), что, начиная с температуры 1000<sup>0</sup>С, в составе пигмента идентифицируется значительное количество гранатовой фазы. При этом появляются и усиливаются рефлексии, характерные для уваровита ( $d \cdot 10^{-10} = 4,25; 2,98; 2,66; 2,47$  и  $1,59$  м), а интенсивность линий, отвечающих за Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, снижается. Конечный кристаллофазовый состав опытного пигмента формируется при температуре 1200<sup>0</sup>С и преимущественно представлен хромовым гранатом. Кроме того, зафиксировано небольшое количество геленита ( $d \cdot 10^{-10} = 3,71; 3,07; 2,85$  и  $1,53$  м).

На ИК-спектрах пигмента, обожженного при температуре 1200<sup>0</sup>С, также фиксируются интенсивные полосы поглощения, характерные для хромового граната [3]. Так, отмечаются две основные раздвоенные полосы в диапазоне между 880–1050 и 700–860 см<sup>-1</sup>, отвечающие за немостиковые связи Si–O<sup>-</sup> и валентные колебания Si–O–Si, которые свидетельствуют о присутствии изолированных кремнекислородных тетраэдров. Именно изолированные одиночные группировки [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> являются основными структурными элементами большинства гранатов [4]. Низкочастотную линию средней интенсивности с максимумом поглощения при 630 см<sup>-1</sup>, очевидно, можно связать с валентными колебаниями связи Cr<sup>3+</sup>–O в координационных полиэдрах [CrO<sub>6</sub>]. Сильное поглощение у 540 см<sup>-1</sup>, а также двойная полоса между 400–500 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены как к валентным колебаниям Me–O в группировках с координационным числом по кислороду 8 (полиэдры [CaO<sub>8</sub>] и [MgO<sub>8</sub>]), так и деформационным колебаниям связи Si–O в силикатном анионе.

Анализ данных оптико-цветовых измерений, проведенных на компараторе цвета КЦ-3, показал, что значимость фактора концентрации оксида хрома в составе уваровитсодержащих пигментов существенно выше, чем у фактора температуры обжига в интервале 1150–1250<sup>0</sup>С.

Так, увеличение содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0,514 до 1,542 моль способствует усилению чистоты и интенсивности зеленой окраски опытных пигментов, что подтверждается смещением значений доминирующей длины волны (573–574 нм) в коротковолновую часть желтой области спектра (568–570 нм), повышением чистоты цвета до 13–14% и падением КДО до 16,1–17,7%.

Введение на помол опытных пигментных шихт дополнительного количества оксида хрома (по отношению к стехиометрическому в хромовом гранате) приводит к закономерному появлению и увеличению содержания свободного Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в фазовом составе синтезированных пигментов.

Исследования пигментсодержащих стеклопокрытий в целом показали устойчивость опытных пигментов по отношению к расплаву базовой фриттованной глазури, однако формирование оливкового оттенка, который, на наш взгляд, связан с присутствием небольшого количества анионных группировок типа [CrO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> в структуре опытных пигментов вызывает необходимость поиска приемов, позволяющих стабилизировать максимальное количество оксида хрома в трехвалентной форме.

Известно, что с усилением кислотности системы стабилизируется трехвалентная форма оксида хрома. Поэтому в дальнейшем была изучена полная замена свободного SiO<sub>2</sub>, вводимого для связывания компонентов пигментных шихт в уваровитовую фазу, на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который характеризуется более выраженными кислотными свойствами.

Полученные экспериментальные данные позволяют констатировать, что повышение кислотности исходных шихт путем эквимолекулярной замены в их составе диоксида кремния на оксид фосфора в значительной степени способствует усилению чистота зеленого цвета уваровитсодержащих керамических пигментов и глазурных покрытий с их введением соответственно до 16–18 и 22–25%. При этом значения доминирующей длины волны для полученных фосфорсодержащих

пигментов находятся в диапазоне 556–565 нм, а стеклопокрытий – 562–569 нм. Минерализующее действие, которое оказывает  $P_2O_5$  на компоненты пигментных шихт, также позволяет снизить температуру обжига пигментов до 1100–1150°C.

На дифрактограмме опытного фосфорсодержащего пигмента (концентрация  $Cr_2O_3$  – 0,514 моль), синтезированного при температуре 1150°C, фиксируются кристаллические фазы, характерные для пигмента, не содержащего  $P_2O_5$  (рис. 1а), а именно: уваровит и небольшое количество геленита.

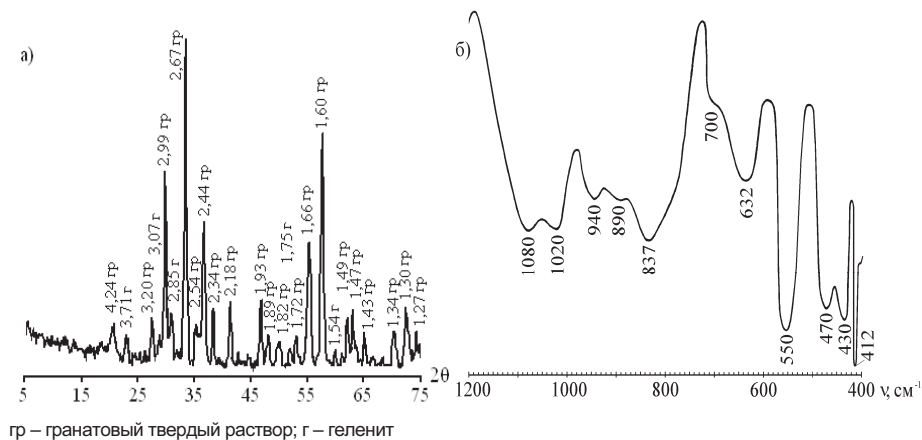


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ (а) и ИК-спектроскопия (б) фосфорсодержащего пигмента (концентрация  $Cr_2O_3$  – 0,514 моль), обожженного при температуре 1150°C

Эквимолекулярная замена диоксида кремния на оксид фосфора (V) в опытном пигменте не вызывает изменения и характера спектра поглощения в ИК-области (рис. 2б). В тоже время отмечается существенный сдвиг основных его максимумов между 880–1050 и 700–860  $cm^{-1}$  (см. данные рис. 1б) в диапазон больших частот (1000–1150 и 730–920  $cm^{-1}$  соответственно). Это, очевидно, связано с замещением части связей Si–O в каркасе хромового граната на связи P–O, характеризующиеся более высокой долей ковалентности, что также свидетельствует о вхождении оксида фосфора в виде тетраэдров  $[PO_4]^{3-}$  в структуру минерала уваровита вместо части диоксида кремния.

Разработанные зеленые керамические пигменты прошли успешную производственную апробацию в составе фриттованной глазури, предназначенной для фаянсовой плитки, а также стеклоэмалевых покрытий для стали хозяйственно-бытового назначения. Полученные в широком температурном интервале обжига (800–1100°C) стеклопокрытия отличались высокими качественными показателями, стабильной зеленой окраской ( $\lambda = 560$ –568 нм) и высокой чистотой цвета (23–25%).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований синтезированы зеленые керамические пигменты со структурой хромового граната с применением доменного гранулированного шлака. Установлена возможность усиления чистоты и интенсивности зеленой окраски пигментов и стеклопокрытий с их введением за счет повышения кислотности пигментных композиции, путем эквимолекулярной замены свободного диоксида кремния в их составе на оксид фосфора (V). Температура обжига таких пигментов снижена до 1100–1150°C. Разработанные пигменты

характеризуются стабильными хромофорными свойствами в условиях агрессивного действия стеклорасплавов и обеспечивают получение высококачественных глазурных и эмалевых покрытий зеленого окраски различной интенсивности.

**ЛИТЕРАТУРА**

[1] Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. – 224 с.

[2] Быстриков А.С., Петров Ю.Ф. Исследование синтеза хромового пигмента гранатового типа. // Стекло и керамика. – 1968. – № 8. – С. 31–32.

[3] Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М. : Изд.-во МГУ, 1967. – 187 с.

[4] Соболев Н.В. Классификация породообразующих гранатов. // Доклады АН СССР. – 1964. – № 2. – 157 с.

**Для контактов:**

К.т.н. доцент Зайчук Александр, кафедра химической технологии керамики и стекла, Государственное высшее учебное заведение “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск, Украина, тел: (0562) 47–38–96, e-mail: Amelinaalex@mail.ru.

**Доклад был рецензирован**