

FRI-21-P-CT(R)-24

---

SYNTHESIS AND STUDY OF Co - DOPED WILLEMITE CERAMIC PIGMENTS

---

Tsvetan Dimitrov

---

СИНТЕЗ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА Co - ВИЛЕМИТОВИ КЕРАМИЧНИ ПИГМЕНТИ

---

**Цветан Димитров**

Русенски университет "Ангел Кънчев" Филиал Разград

Катедра "Химия и химични технологии"

E-mail: tz\_dimitrov@abv.bg

*Synthesis and study of Co-doped willemite ceramic pigments: The aim of paper the synthesis of new Co-doped willemite ceramic pigments. The blend prepared was ground in a ball mill and subjected to heat treatment. Willemite ceramic pigments were synthesized at 800°C-1200°C. The optimal temperature for the synthesis and the most appropriate mineralizer were defined. The phases established by X-ray diffraction and infrared spectroscopy are determined.*

*The colour characteristics were measured spectrophotometrically with Tintometr RT 100 Lovibond. The particle sizes of the pigments were determined by transmission electron microscopy. The best pigments are applied in white cover glaze for faience.*

**Key words:** pigments, colour, ceramic, willemite

## ВЪВЕДЕНИЕ

Керамичните пигменти са неорганични, оцветени фино-дисперсни прахове, които добавени към дадена среда и придават съответен цвят и променят някои нейни свойства. Освен оцветяваща способност, керамичните пигменти притежават устойчивост на атмосферни и химически въздействия, на високи температури, на разлагащото действие на силикатни стопилки и действието на светлината. Тези цветни неорганични вещества са с висок коефициент на пречупване на светлината, неразтворими във вода, органични разтворители и свързващи материали, но имат способността да се диспергират в тях, като ги оцветяват с определен цвят.

Оцветяването на пигмента възниква благодарение на избирателното поглъщане от кристалната му решетка, на светлинни вълни с определена дължина на вълната. В резултат на това пигментите се оцветяват в цвят, който допълва поглънатия. В пигментите най-често носители на цвета са хромофорите. Това са атоми и атомни групировки, които имат способността да придават един или друг цвят на веществата в чийто състав се намират.

Една от най-съвършените се явява класификацията на Туманов въз основа на кристалната структура на основната фаза. Съгласно тази класификация пигментите са шпинелни, гранатови, цирконови, вилемитови, мулитови и др.

Керамичните пигменти трябва да притежават следните свойства: висока интензивност на цвета, устойчивост към действието на високи температури, устойчивост към разяждащото действие на силикатни стопилки при температурата на изпичане, покривност, светлоустойчивост. Съединенията, които отговарят на тези условия са предимно безцветни. За да могат да играят ролята на пигменти, трябва да се оцветят изкуствено със субстанции, които имат оцветяващи свойства. Такива свойства имат главно съединенията на преходни d- или f- елементи като ванадий, желязо, кобалт, манган, никел, хром, мед, празеодим и др.

Вилемитът е минерал – цинков силикат. Той е бил открит във вид на малки кафяви кристали и е бил кръстен през 1830г. в чест на краля на Холандия Вилиам I (Вилиам Фредерик). Вилемитът може да бъде зелен, жълт, кафяв, червено-кафяв, оранжев, син. В природата се среща във вид на призматични прозрачни и малки иглести кристали. Той е един от немногото силикати с тригонална сингония, която е по-характерна за карбонатите.

През последните години изследователи от различни страни работят по синтеза, охарактеризирането и свойствата на различни видове вилемитови керамични пигменти, получени както от традиционни суровини, така и с използването на различни отпадъци.

Целта на дадената работа е синтезиране, изследване и охарактеризиране на Со-съдържащи вилемитови керамични пигменти.

## ИЗЛОЖЕНИЕ

### Суровини и метод на синтез

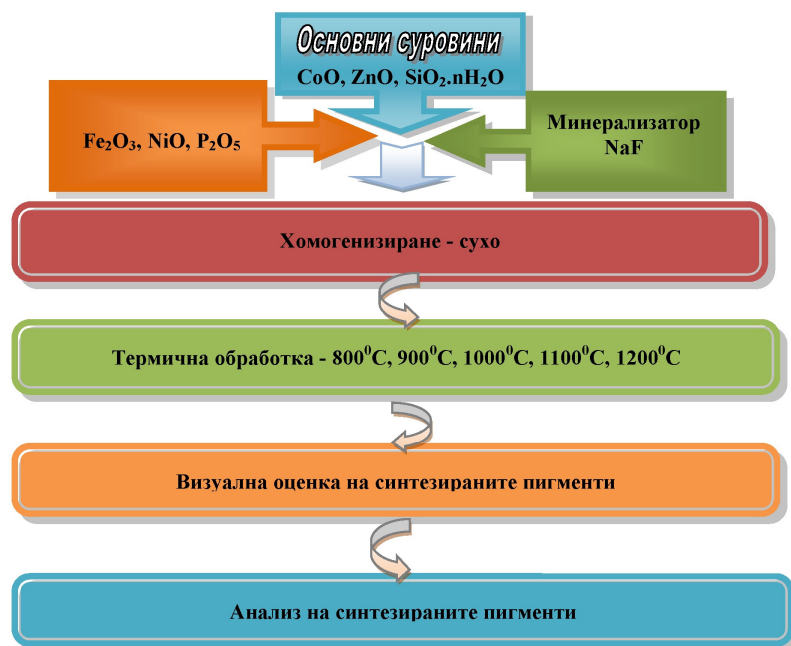
За получаването на вилемитови керамични пигменти в системата  $\text{CoO.ZnO.SiO}_2$  рецептурните състави се определят като се изхожда от основния минерал вилемит. Уточнени са следните състави на пигменти:  $\text{CoO.ZnO.SiO}_2$ ,  $\text{CoO.ZnO.SiO}_2.0,1\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO.ZnO.SiO}_2.0,1\text{NiO}$  и  $\text{CoO.ZnO}.0,5\text{SiO}_2.0,5\text{P}_2\text{O}_5$ . При синтеза се използва минерализатор NaF за намаляване температурата на синтеза и ускоряване процесите на образуване на новата фаза. Материалите използвани за синтеза са CoO, ZnO,  $\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO и NaF. Използваната суровина за внасяне на  $\text{SiO}_2$  в системата -  $\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$  е значително по-реактивоспособна от обикновения кварцов пясък и е със степен на дисперсност на частиците в диапазона 2-7 $\mu\text{m}$ . Първоначално след накаляване в платинов тигел е определено съдържанието на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$  и то е както следва :  $\text{SiO}_2$  - 76,3% и  $\text{H}_2\text{O}$  - 23,7%. В таблица 1 са представени съставите на синтезираните пигменти.

Таблица 1 Състави на синтезираните пигменти

	пигмент	CoO	ZnO	$\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	NiO	$\text{P}_2\text{O}_5$	NaF
		g	g	g	g	g	g	g
1	$\text{CoO.ZnO.SiO}_2$	3,5	3.8	3.6	-	-	-	0.2
2	$\text{CoO.ZnO.SiO}_2.0,1\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,4	3.6	3.5	0,3	-	-	0,2
3	$\text{CoO.ZnO.SiO}_2.0,1\text{NiO}$	3,4	3.6	3.5	-	0,4	-	0.2
4	$\text{CoO.ZnO}.0,5\text{SiO}_2.0,5\text{P}_2\text{O}_5$	2.9	3.2	1,5	-	-	2,8	0,2

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 $^\circ\text{C}$ /час при атмосфера въздух в покрити порцеланови тигли с изотермична задръжка при крайната температура от 2 часа. Пигментите бяха изпечени при 800 $^\circ\text{C}$ , 900 $^\circ\text{C}$ , 1000 $^\circ\text{C}$ , 1100 $^\circ\text{C}$  и 1200 $^\circ\text{C}$ . Технологичната схема за синтез на пигментите е представена на фиг.1.



Фиг. 1 Технологичната схема за синтез на пигментите

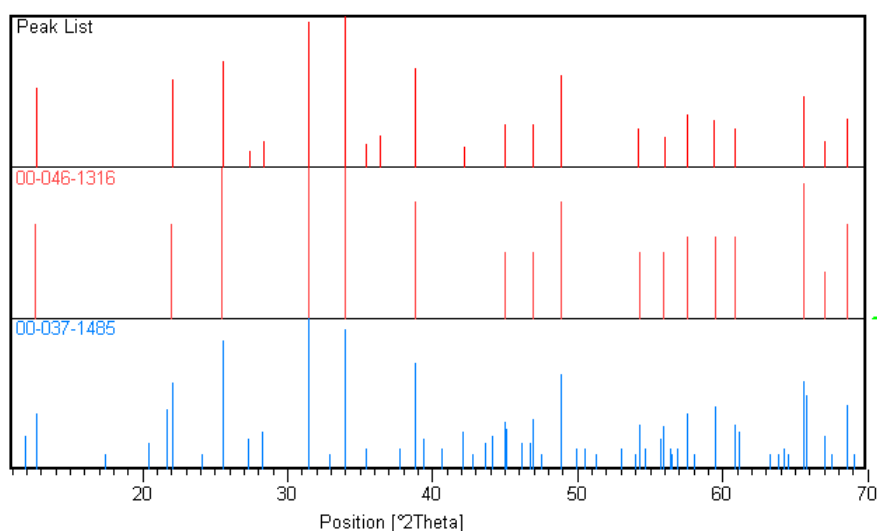
## ИЗСЛЕДВАНЕ НА СИНТЕЗИРАНИТЕ ПИГМЕНТИ

### Рентгенофазов анализ на получените керамични пигменти.

Рентгенофазовият анализ е пряк метод за идентификация на фазите. В основата на метода лежи дифракцията на рентгеновите лъчи. Основна задача при рентгенофазовия анализ е идентифициране на различни фази поотделно или в техни смеси на основата на дифракционната картина, давана от изследвания образец.

Основен метод на фазовия анализ е праховият, който е получил широко разпространение поради своята простота и универсалност. Рентгеноструктурните изследвания са извършени на апарат IRIS при  $\text{Cu K}\alpha$  излъчване с никелов филтър в ъгловия интервал от 2 до  $80^\circ$ . Междуплоскостните разстояния ( $d$ , nm) се изчисляват по формулата на Вулф – Брег:  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , където:  $\lambda$  – дължина на вълната на рентгеновите лъчи, nm;  $n$  – порядък на дифракцията ( $n = 1, 2, 3$  и т. н.);  $\theta$  – Бреговски ъгъл на дифракция, grad.

Рентгенограми на синтезираните керамични пигменти са представени на фиг.2.

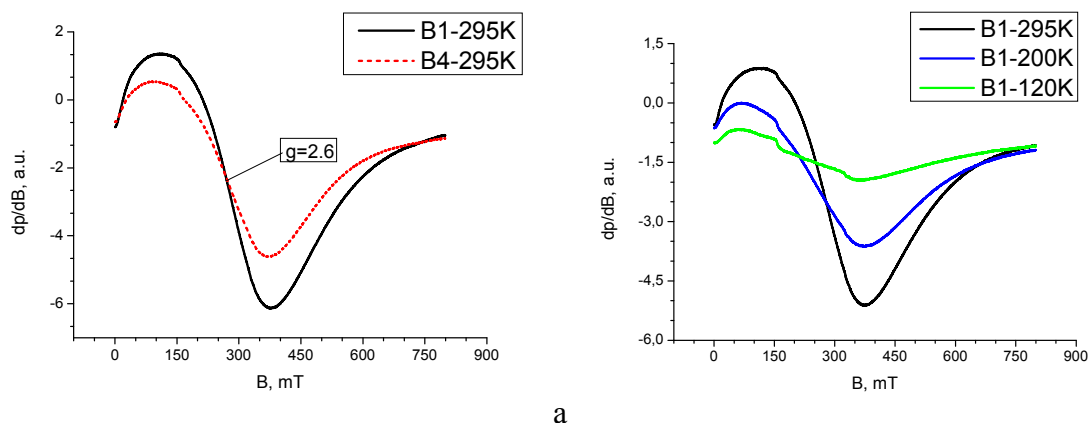


Фиг. 2 Рентгенограми на синтезирани при  $1000^\circ\text{C}$  пигменти в системата  $\text{CoO.ZnO.SiO}_2$ :  
00-046-1316 – вилемит -  $(\text{Zn,Co})_2\text{SiO}_4$ , 00-037-1485 цинков силикат  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$

От представените рентгенограми се вижда, че основната фаза е вилемита, като се наблюдават и рефлексии на цинковия силикат.

### Електронен парамагнитен резонанс на получените керамични пигменти.

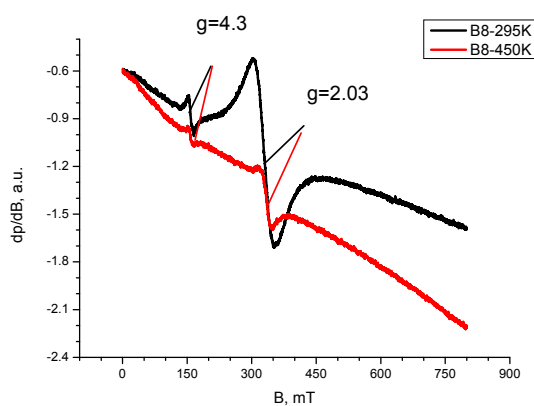
ЕПР спектрите на проба 1 регистрирани при 295K, показват идентични, широки и асиметрични сигнали, характеризиращи се с ефективен  $g \approx 2.6$  и ширина на линията  $\Delta H_{pp} \approx 270\text{mT}$  (фиг.3а). На фиг.3б е показана температурната зависимост на ЕПР-спектъра на проба 1 - с понижаване на температурата се наблюдава изместване на сигнала към по-слабо поле, забелязва се засилване асиметричността и нарастване ширината на сигнала. Характерната форма на наблюдавания сигнал и температурната му зависимост са указание за съществуване на суперпарамагнетизъм в проба 1. Причина за наличие на суперпарамагнитни взаимодействия в изследваните проби са наноразмерни-области, съдържащи частици  $\text{Co}^{2+}$ -O, свързани чрез обменни магнитни взаимодействия.



а б  
 Фиг.3. ЕПР-спектри на проби В1 регистрирани при 295К

ЕПР-спектърът на проба 4 -  $\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot 0.5\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5$  е съставен от два сигнала със по-слаба интензивност, в сравнение с проба 1. Двата сигнала могат да се опишат със следните ЕПР-параметри при температура на измерване 295К:  $g_1 \approx 4,3$ ;  $\Delta H_{pp} \approx 10\text{mT}$  за сигнал 1 и  $g_2 \approx 2,03$ ;  $\Delta H_{pp} \approx 48\text{mT}$  за сигнал 2 (Фиг.4). Интензитетът на сигнала намалява драстично при високи температури на измерване на спектрите.

В ЕПР-спектъра на проба 4 не се регистрира сигнал от  $\text{Co}^{2+}$  йони. Липсата на сигнал, при тези условия на регистриране на спектрите, може да се обясни както с наличие на отделна фаза от  $\text{CoO}$ , така и с октаедрична координация на  $\text{Co}^{2+}$  йоните. Според литературни данни в кристалната решетка на вилемита  $\text{Zn}^{2+}$  йоните заемат тетраедрични позиции.



Фиг.4. ЕПР-спектър на проба 4, регистриран при 295К и 450К.

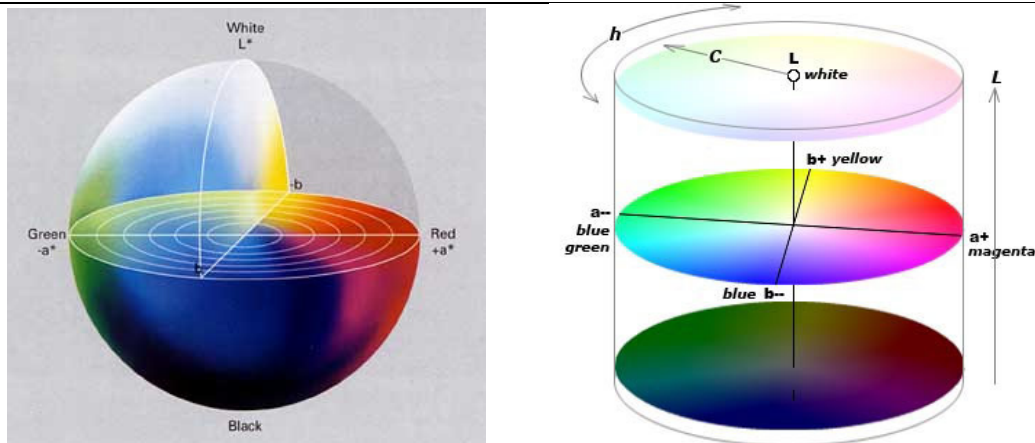
### Измерване на цвета

Цветът е един от най-важните показатели за качеството на пигментите. Оцветените вещества поглъщат и преобразуват светлинни лъчи с определена дължина на вълната във видимата част на спектъра, което се дължи на атомния им строеж. Чрез системата CIELab се определят цветовете не само на керамични пигменти, но и на други материали, което показва че тази система е универсална и има широко приложение.

В системата CIELab цветовете координати са съответно :

- $L^*$  - яркост,  $L^*=0$  - черен цвят,  $L^*=100$  - бял цвят
- $a^*$  - зелен цвят (-) / червен цвят (+)
- $b^*$  - син цвят (-) / жълт цвят (+)

Цветовото пространство на система CIELab е представено на фиг.5.



Фиг.5 Цветова диаграма на система CIELab

Цветът на пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин. В табл. 2 са представени резултатите от измерванията.

ПИГМЕНТ	ЦВЯТ	R	G	B	L*	a*	b*
CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> 1 - 900°C		23,4	70,0	116,3	28,7	2,1	-31,4
CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> 1 - 1000°C		16,1	92,2	168,6	38,5	8,4	-47,2
CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> .0,1FeO 2 - 900°C		43,5	56,7	65,1	23,5	-3,2	-7,2
CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> .0,1FeO 2 - 1000°C		40,2	73,4	108,4	29,6	-0,1	-24,4
CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> .0,1NiO 3 - 900°C		43,4	70,2	104,4	29,3	1,3	-22,6
CoO.ZnO.SiO <sub>2</sub> .0,1NiO 3 - 1000°C		51,2	100,4	161,6	41,6	3,9	-37,5
CoO.ZnO.0,5SiO <sub>2</sub> .0,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 4 - 900°C		130,3	123,0	170,1	53,8	12,6	-24,3
CoO.ZnO.0,5SiO <sub>2</sub> .0,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 4 - 1000°C		142,9	146,1	196,2	62,3	10,5	-26,8

От представените данни се вижда, че най-интензивен син цвят е получен при пигмента CoO.ZnO.SiO<sub>2</sub> синтезиран при 1000°C. След въвеждането на добавки от FeO, NiO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> се забелязва намаляване на синия цвят – параметъра -b\*. С повишаване температурата на синтеза, количеството на синия цвят се увеличава.

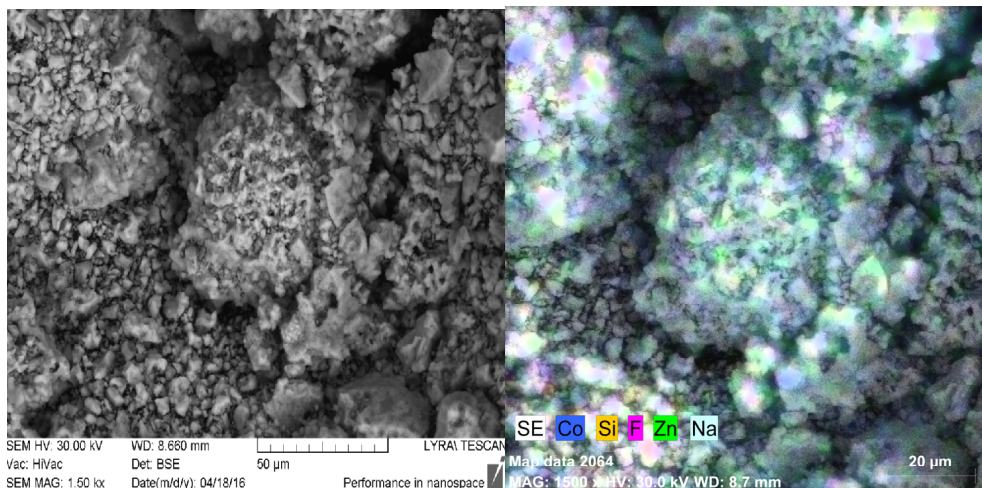
#### Електронно - микроскопско изследване на пигментите

Електронната микроскопия е метод за непосредствено изучаване на структурата на изследваните образци. За определяне на топографията на изследваните образци, беше приложена Сканираща Електронна Спектроскопия. Електронно-микроскопските наблюдения бяха проведени с апарат TESCAN, SEM/FIB LYRA I XMU при 30 kV ускорително напрежение 30 kV. Наблюденията бяха съчетани с Енергийно Разпределителна Рентгенова Спектроскопия, проведена с детектор на Bruker.

Синтезираните пигменти бяха наблюдавани в режим на отразени електрони, при ниско - (1500 пъти) и високо - (3000 пъти) увеличения. Електронно-микроскопските наблюдения

при ниски увеличения бяха съчетани с картон ЕРРС за да се наблюдава разпределението на елементите по кристалните фази.

Частиците са непрозрачни за електронния сноп и от направените снимки могат да се направят заключения само за формата и размерите на кристалите, както и за тяхната склонност към агрегация. На фиг.4 са представени микрофотографиите на синтезираните пигменти.



Фиг. 4 Микрофотографии на синтезираните вилемитови керамични пигменти

От фигурата се вижда, че пробата е полидисперсна и се наблюдават два типа кристали: с големина на частиците 3- 5 µm и между 6 – 8 µm.

## ИЗВОДИ

Синтезирани са сини керамични пигменти на основа вилемит по метода на твърдофазно спичане. Установени са оптималните параметри на процеса на синтез. Най-добри резултати са получени при пигмента синтезирани при температура на изпичане 1100°C. Синтезираните пигменти са подходящи и могат успешно да се прилагат в глазури за облицовъчни плочки и санитарна керамика.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Eppler R., Selecting ceramic pigments, J. Am. Ceram. Soc. Bull., 1987, 66, 1600–1610
- [2] Galindo, R., Llusar, M., Tena, M. A., Monrós, G., & Badenes, J. A., New pink ceramic pigment based on chromium (IV)-doped lutetium gallium garnet 2007, Journal of the European Ceramic Society, 27, 1, 199-205
- [3] Alarcon, J., P. Escribano, J. Gargallo, Cr-CaO-SiO<sub>2</sub> Based Ceramic Pigments, Br. Ceram. Trans. J., 1984, 83, 3, 81-83
- [4] Carda, J., G. Monros, P. Escribano and J. Alarcon, J., Synthesis of uvarovite Garnet, 1989, Journal of the American Ceramic Society, 72, 160
- [5] Klemme, S., J. van Miltenburg, P. Javorsky, F. Wastin, Thermodynamic properties of uvarovite garnet (Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), 2005, American Mineralogist 90, 663–666

## За контакти:

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