

SAT-23-1-CT(R)-05

---

**SYNTHESIS AND STUDY OF GARNET CERAMIC PIGMENTS**

---

Tsvetan Dimitrov, Mihail Doynov, Miluvka Stancheva

---

**СИНТЕЗ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ГРАНАТОВИ КЕРАМИЧНИ ПИГМЕНТИ**

---

**Цветан Димитров**

Русенски университет "Ангел Кънчев" Филиал Разград

Катедра "Химия и химични технологии"

E-mail: tz\_dimitrov@abv.bg

**Михаил Дойнов**

Лукоил Нефтохим - Бургас

E-mail: mihaildoy@abv.bg

**Милувка Станчева**

Русенски университет "Ангел Кънчев" Филиал Разград

Катедра "Химия и химични технологии"

E-mail: mstancheva@uni-ruse.bg

*Synthesis and study of garnet ceramic pigments:* The aim of paper the synthesis of new garnet ceramic pigments. The blend prepared was ground in a ball mill and subjected to heat treatment. Garnet 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, garnet

**ВЪВЕДЕНИЕ**

Керамичните пигменти са неорганични, оцветени фино-дисперсни прахове, които добавени към дадена среда и придават съответен цвят и променят някои нейни свойства. 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.[1]

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. Освен това използването на този класификационен признак е открило широки възможности за целенасочен синтез на пигменти с различни цветове.

Гранатите са група минерали, различаващи се по състав, но имащи аналогична химична формула и еднакъв облик на кристалите си. Прозрачните и наситено оцветени гранати са търсени скъпоценни камъни. Името произлиза от латинската дума granatus, с която се означавали семената на гранатовото дърво. Цветовете на гранатите могат да бъдат: пурпурночервен – алмандин, безцветен или жълтозелен – grosular, кафяв или черен – меланит, зелен – уваровит, червен – пироп, андрадит и др.

През последните години изследователи от различни страни работят по синтеза, охарактеризирането и свойствата на различни видове гранатови керамични пигменти, получени както от традиционни суровини, така и с използването на различни отпадъци.[1-7]

От известните гранатови хромсъдържащи минерали уваровита ( $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ ) има зелен цвят и е устойчив до температури около  $1370^\circ\text{C}$ . На негова основа се получават керамични пигменти, които са намерили широко приложение при получаването на глазурни и емайлеви зелени покрития, а така също и различни видове керамични пигменти със зелен цвят. Целта на дадената работа е синтезиране, изследване и охарактеризиране на гранатови керамични пигменти в системата  $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ .

## ИЗЛОЖЕНИЕ

### Суровини и метод на синтез

За получаването на гранатови керамични пигменти в системата  $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  рецептурните състави се определят като се изхожда от стехиометрията на основния минерал – уваровит  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Уточнен е следния състав на пигментите -  $3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ . При синтеза се използва минерализатор  $\text{H}_3\text{BO}_3$  за намаляване температурата на синтеза и ускоряване процесите на образуване на новата фаза. Материалите използвани за синтеза са  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Използваната суровина за внасяне на  $\text{SiO}_2$  в системата -  $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  е значително по-реактивоспособна от обикновения кварцов пясък и е със степен на дисперсност на частиците в диапазона  $2\text{-}7\mu\text{m}$ . Първоначално след накаляване в платинов тигел е определено съдържанието на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  и то е както следва :  $\text{SiO}_2$  - 76,3% и  $\text{H}_2\text{O}$  - 23,7%.

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 -  $300\text{-}400^\circ\text{C}/\text{час}$  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

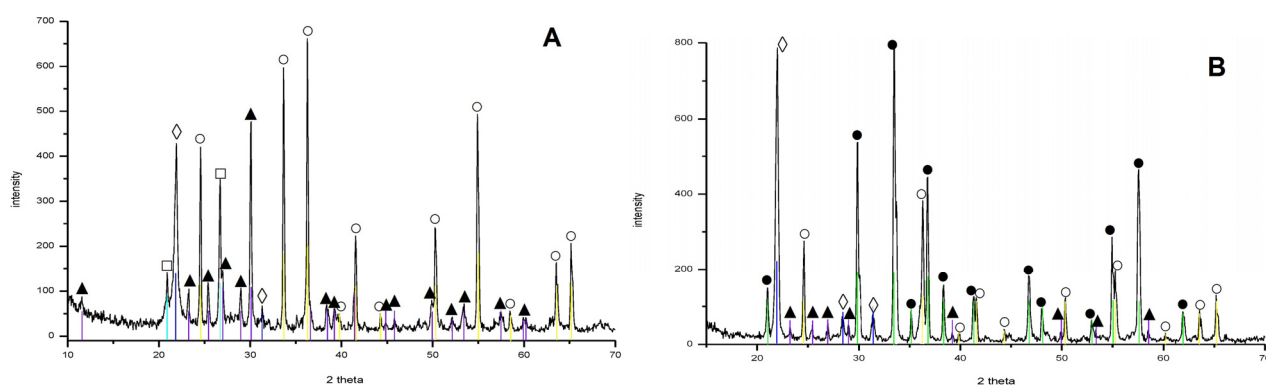
## ИЗСЛЕДВАНЕ НА СИНТЕЗИРАНИТЕ ПИГМЕНТИ

### 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 гранатови керамични пигменти са представени на фиг.2.



Фиг.1 Рентгенограми на пигменти в системата  $3\text{CaO}.\text{Cr}_2\text{O}_3.3\text{SiO}_2$   
при  $900^\circ\text{C}$  ( A ),  $1100^\circ\text{C}$  ( B )

- - Уваровит  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  - 87 - 1007    ▲ - Воластонит  $\text{CaSiO}_3$  - 84 - 0654
- ◇ - Кристобалит  $\text{SiO}_2$  - 89 - 3434        □ - Кварц  $\text{SiO}_2$  - 79 – 1910
- - Хромен оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - 82 - 1484

При синтезираните пигменти се получава стабилен зелен цвят и при  $1100^\circ\text{C}$  се наблюдава значително синтезиране на основната фаза – минерала уваровит  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ , макар че все още се наблюдават и рефлексии на воластонит ( $\text{CaSiO}_3$ ), кристобалит ( $\text{SiO}_2$ ) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  като се предполага, че пълното свързване ще е при  $1200^\circ\text{C}$  и задръжка от 2h.

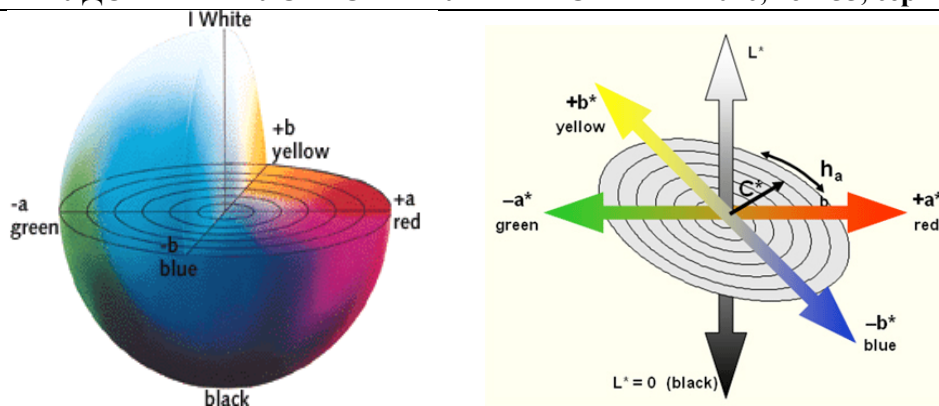
### Измерване на цвета

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.3.



Фиг.3 Цветова диаграма на система CIELab

Цветът на пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин. В табл. 1 са представени резултатите от измерванията.

Таблица 1 Резултатите от измерванията на цветовете координати

| ПИГМЕНТ  | ЦВЯТ | R     | G     | B     | L*   | a*    | b*   |
|--|------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| 3CaO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SiO <sub>2</sub><br>900°C  |      | 143,4 | 149.2 | 128.4 | 59,6 | -10,2 | 9,2  |
| 3CaO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SiO <sub>2</sub><br>1000°C |      | 123,4 | 141.9 | 119,1 | 57,1 | -10,9 | 9,9  |
| 3CaO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SiO <sub>2</sub><br>1100°C |      | 116,8 | 134,8 | 101,1 | 54,3 | -13,4 | 15,9 |
| 3CaO.Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SiO <sub>2</sub><br>1200°C |      | 116,2 | 142,4 | 97,3  | 56,0 | -18,1 | 21,5 |

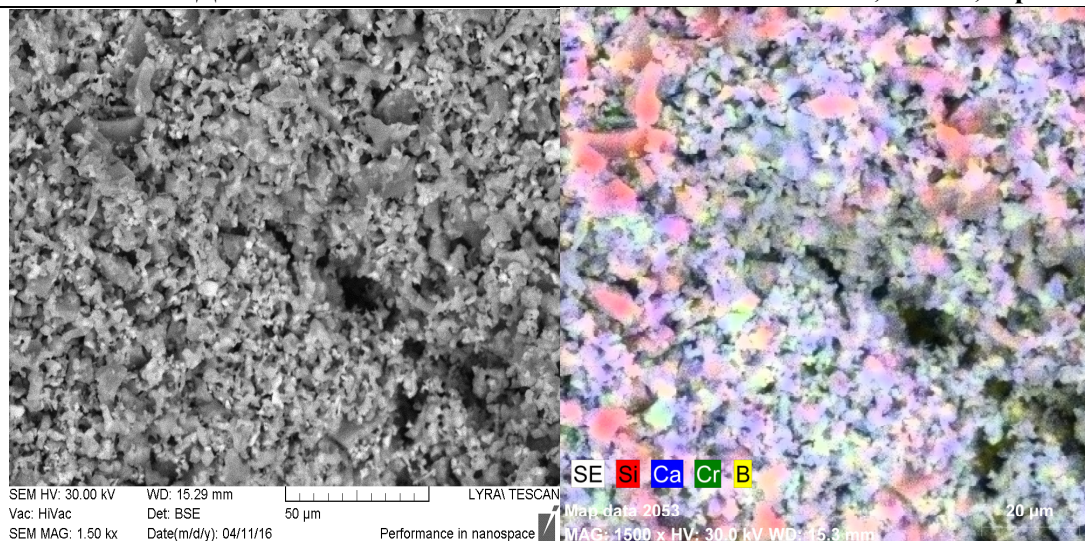
От представените данни се вижда, че с увеличаване на температурата на изпичане се наблюдава намалване на координатите R, G, B и L\*. Количеството на зеления цвят /- a\*/ е най-голямо при пигмента синтезиран при 1200°C.

#### 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.3 са представени микрофотографиите на синтезираните пигменти.



Фиг. 3 Микрофотографии на синтезираните гранатови керамични пигменти

От фигурата се вижда, че пробата е полидисперсна и се наблюдават два типа кристали: с големина на частиците 1- 2  $\mu\text{m}$  и между 6 – 8  $\mu\text{m}$ .

### ИЗВОДИ

Синтезирани са зелени керамични пигменти на основата на граната уваровит 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.

**Благодарност:** Настоящото изследване е проведено с финансовата помощ на дог.2016-ФРз-02 към ФНИ на Русенски университет "Ангел Кънчев", за което авторите изказват благодарност.

### 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