

Изследване условията за прилагане селенити на d- и f-елементи при синтеза на керамични прахове

Цветан Димитров, Милувка Станчева

Synthesis of ceramic powders used on selenites of d and f-elements. Experiments have been carried out on the solid state synthesis of zircon ceramic pigments with different chromophore d- elements, introduced by corresponding selenites. Detection of the phases have been studied by X-ray diffraction analysis. It was established that the main crystalline phase obtained is - ZrSiO₄ at 800-900 °C. Particle size of the pigments have been determined by transmission electron microscopy. The colour characteristics are measured spectrophotometrical way.

Key words: pigment, colour, ceramic, selenites

ВЪВЕДЕНИЕ

Развитието на високите технологии и стремежът за получаване на нови материали с интересни и ценни за практиката свойства стимулира синтезирането и получаването на нови селенити. В тази връзка се очертават три основни направления на приложение на селенитите – стъklarска и керамична промишленост; полупроводникова техника и микроелектроника; фармацевтична промишленост и производство на препарати за растителна защита.

Най-старото приложение на селенитите е в стъklarската и керамична промишленост, където се прилагат като пигменти за оцветяване на стъкла, емайли и глазури и производство на луминофори.

Широкото използване на цирконовите керамични пигменти се дължи главно на високата им температурна устойчивост и стабилност към действието на силикатни стопилки в съчетание на приятни цветове.

От получаването им за първи път до днес върху цирконовите пигменти се работи непрекъснато и доста интензивно, тъй като здравата кристална решетка на циркона - ZrSiO₄ е изключително благоприятна за получаването на нови цветове.

Освен широко известните цирконови пигменти с ванадий, желязо, празеодим [1,4] са правени опити за получаване на пигменти с участието на други елементи като хром, манган, мед и др. [5-7].

Доста изследователи [4,5] акцентират вниманието си върху механизма на образуване на цирконовите пигменти, ролята на минерализаторите, както и възможността за използване на различни суровини за получаването им. Селенитите на редкоземните елементи се оказват много подходяща суровина за синтез на цирконови пигменти.

Целта на настоящата работа е получаване и изследване на цирконови пигменти с участието на някои d- f- елементи, посредством въвеждането им в системата чрез съответните селенити.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Основни суровини

Основни суровини за синтеза на пигментите са чисти оксиди SiO₂ и ZrO₂. В качеството на суровини за въвеждане на хромофорния елемент са използвани селенитите : Fe₂(SeO₃)₃, CoSeO₃, CuSeO₃ и Pr₂(SeO₃)₃, получени по методика подробно описана от авторите [2,3]. Хромофорните елементи бяха въведени в количества 5 ат.%. Като минерализатор беше използван Na₂SiF₆. Съставите на синтезираните пигменти са представени в табл.1.

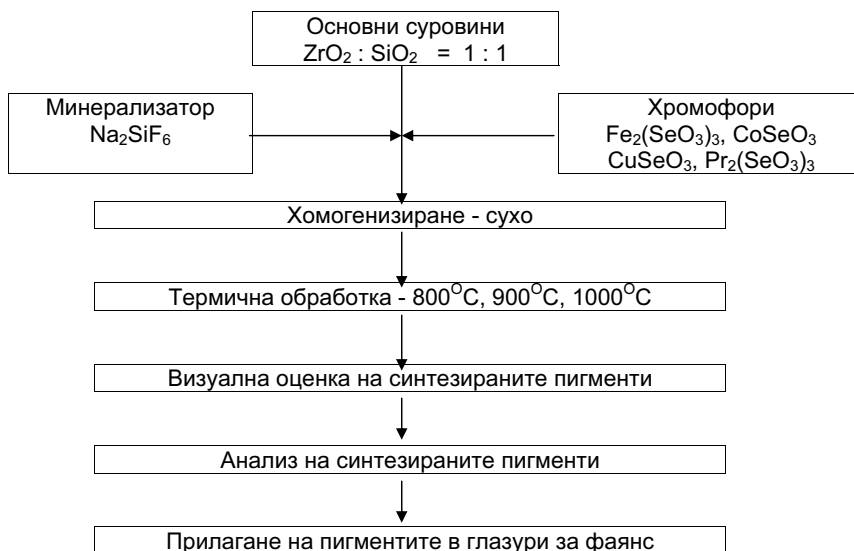
Таблица 1. Състави на синтезираните пигменти в мас. %.

	ZrO ₂	SiO ₂	Na ₂ SiF ₆	Fe ₂ (SeO ₃) ₃	CoSeO ₃	CuSeO ₃	Pr ₂ (SeO ₃) ₃
Пигмент 1	53,8	33,6	5,2	7,4	-	-	-
Пигмент 2	53,7	33,5	5,2	-	7,6	-	-
Пигмент 3	53,4	33,3	5,2	-	-	8,1	-
Пигмент 4	50,9	31,1	5,2	-	-	-	12,8

Метод на синтез

Пигментите са синтезирани по технологията на твърдофазно сичане. Образците са термично третирани при 800, 900, 1000°C с изотермична задръжка от 4 часа при максималната температура.

На фиг.1 е представена технологичната схема за синтез на пигментите.



Фиг.1 Технологична схема за синтез на пигментите

Методи за анализ

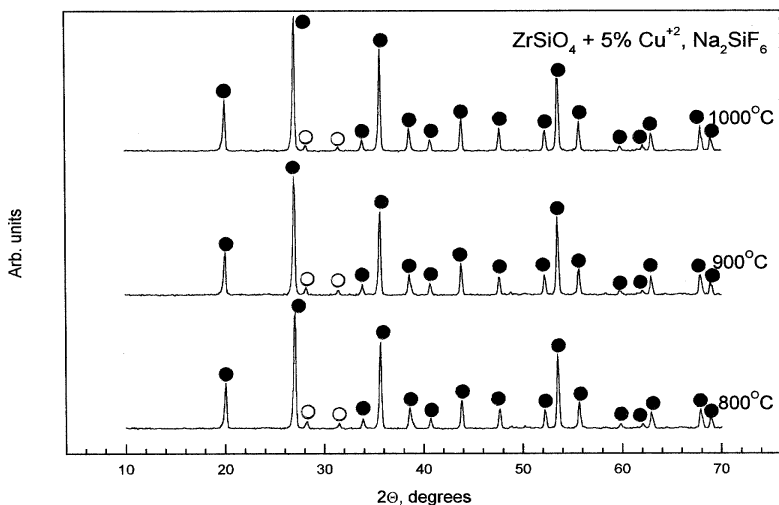
Получените след изпичане пигменти бяха подложени на рентгенофазов анализ на апарат "PHILIPS" -APD-15, CuK α за изучаване на фазообразуването в зависимост от температурата и вида на хромофорния йон.

На пигментите бяха измерени цветовете координати на спектрален фотометър "ELREPHO-2000" и бяха наблюдавани на трансмисионен електронен микроскоп "PHILIPS" -ТЕМ-ЕМ 301G при 80kV.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Рентгенофазов анализ

При всички синтезирани пигменти основната фаза $ZrSiO_4$ се появява още при 800°C и тя вече е преобладаващата (фиг. 2), макар че все още се забелязват рефлексии съответстващи на междуплоскостните разстояния на баделеит - ZrO_2 (моноклинен). С увеличаването на температурата се забелязва увеличаване интензитета на линиите на основната фаза - циркона, за сметка на ZrO_2 . Пълното синтезиране на $ZrSiO_4$ се наблюдава при 900°C , която се явява оптимална за синтеза на тези пигменти.



фиг.2 Рентгенограми на пигменти с участието на 5% Cu :
• - $ZrSiO_4$; ○ - ZrO_2 (моноклинен)

Параметрите на елементарната клетка на чист $ZrSiO_4$ и пигменти съдържащи $5\%Fe^{3+}$, $5\%Cu^{2+}$ и $5\%Pr^{4+}$ с минерализатор Na_2SiF_6 са определени с рентгеноструктурни измервания и са представени в таблица 2.

Таблица 2

Параметри на елементарната клетка			
$ZrSiO_4$	$ZrSiO_4+5\%Fe^{3+}$	$ZrSiO_4+5\%Cu^{2+}$	$ZrSiO_4+5\%Pr^{4+}$
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
a=b=6,610	a=b=6,605	a=b=6,607	a=b=6,615
c=5,993	c=5,983	c=5,984	c=5,990

От представените резултати се вижда, че след въвеждането на добавки от $5\%Fe^{3+}$, $5\%Cu^{2+}$ и $5\%Pr^{4+}$ не се забелязва промяна в основната сингония на циркона - тетрагонална. При пигмента дотиран с $5\%Pr^{4+}$ се увеличава параметърът а, докато при пигментите с $5\%Fe^{3+}$ и $5\%Cu^{2+}$ параметрите а и с намаляват своите стойности. Добавянето на йон със значително по-голям йонен радиус - Pr^{4+} очевидно влияе върху повишаването на параметъра а. Наблюдава се тенденция за увеличаване стойностите на координатите а и с в реда Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pr^{4+} .

Измерване на цвета

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

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

При пигментите с участие на 5% Pr цветът е жълт, като с повишаване на температурата се забелязва тенденция на намаление на a* и силно увеличаване количеството на жълтия цвят (+b*).

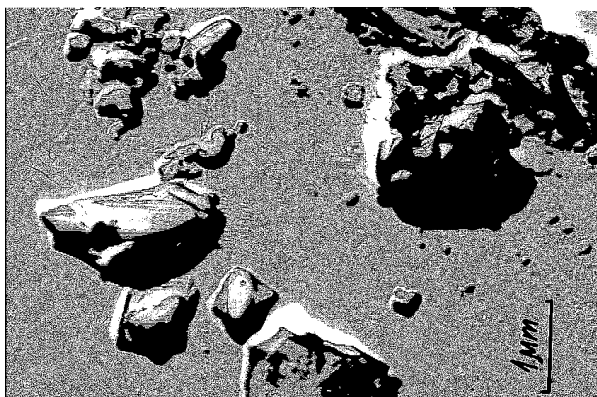
При пигментите с 5% Fe³⁺ цветът е кафяв, като с повишаване на температурата се забелязва тенденция за увеличаване на + b* и намаляване на +a*. Пигментите с участието на 5%Co²⁺ са лилави, а с 5%Cu²⁺ са сиви.

Таблица 2. Цветови координати на синтезираните пигменти

N	Хромофор	Температура, °C	L*	a*	b*
1	5%Fe ³⁺	800	53,55	19,57	4,8
2	5%Fe ³⁺	900	57,46	17,1	7,9
3	5%Fe ³⁺	1000	61,52	5,9	13,8
4	5%Co ²⁺	800	57,61	2,5	-7,1
5	5%Co ²⁺	900	58,00	2,7	-8,4
6	5%Co ²⁺	1000	63,26	4,3	-7,3
7	5%Cu ²⁺	800	61,99	-0,5	0,4
8	5%Cu ²⁺	900	65,55	-1,7	2,3
9	5%Cu ²⁺	1000	71,88	-1,4	3,3
10	5%Pr ⁴⁺	800	94,86	-5,31	16,97
11	5%Pr ⁴⁺	900	85,15	-2,59	81,43
12	5%Pr ⁴⁺	1000	84,95	-2,84	82,96

Електронно-микроскопски изследвания

Целта е да се проследи степента на дисперсност на частиците на пигмента и тяхната склонност към агрегации. На фиг.3 е представена микрография на мед - цирконов пигмент при 1000°C.



Фиг.3 Микрофотография на Cu – цирконов пигмент

От снимката се наблюдават два типа кристали: с големина на частиците 1-2 μm и кристали с размери от 0, до 0,5 μm .

Синтезираните пигменти успешно са приложени в количество от 5% в бяла покривна циркониева глазура за фаянс със следния състав : 93% фрита и 7% каолин V_0 . Изпитанията бяха 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, характерни за съответните хромофорни елементи.

ИЗВОДИ

1. Получени са пастелни цветове на цирконови пигменти с участието на d- и f- елементи.
2. Потвърдена е възможността за получаването на цирконови пигменти чрез използването на селенити на съответните елементи в качеството на хромофорни съединения.
3. Основната фаза ZrSiO_4 се появява още при 800°C , но при 900°C вече е синтезирана напълно, която температура се явява оптимална за синтеза на пигментите
4. Получени са пигменти със следните цветове: Pr - жълт, Fe - розов, Co –лилав и Cu – сив.
5. Получените пигменти се характеризират с дисперсност на частиците 0,2 до 2 μm .
6. Синтезираните пигменти могат успешно да се прилагат в глазури за фаянс.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Booth F.T., G.N. Peel, Preparation and properties of some zirconium stains, Trans. Brit. Ceram. Soc., 1962, 61, 359-400.
- [2] Gospodinov G.G., M.G. Stancheva, Solubility isotherm and thermal analysis of the selenites of the three-component system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 100°C , Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 65, 275-280
- [3] Gospodinov G.G., M.G. Stancheva, Verbindungen im system $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$ und ihre physikalisch-chemische Untersuchung, Monatshefte fur Chemie, 1999, 130, 725-730
- [4] Eppler R. A., Zirconia-based colours for ceramic glazes, Am.Cer. Soc. Bul., 1977, 2, 313-215.
- [5] Kleinrok D. et. Al., Opracowanie warunkow syntezy I stosowania barwnikow ceramicznych, Szklo I Ceramika, 1980, 7, 239-244.
- [6] Pajakoff S., et.al., Zirconium silicate based high temperature pigments, Inter Ceram, 1980, 4, 488-489.
- [7] Trojan R. A., Zircon ceramic pigments, Sb.Veb.Pr., 1991, 55,181-209.

Благодарност: Настоящото изследване е проведено с финансовата помощ на договор 08-ТкРз-01 към ФНИ на РУ"Ангел Кънчев", за което авторите изказват благодарност.

За контакти:

Гл.ас.д-р Цветан Иванов Димитров, катедра "Химия и химични технологии"
РУ "Ангел Кънчев" – Филиал Разград, 084/ 62-36-79
e-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Докладът е рецензиран