

STUDY OF THE COLOR PARAMETERS OF ZIRCON CERAMIC PIGMENTS SYNTHESIZED FROM PURE RAW MATERIALS

Assistant Fila Yovkova, PhD

Prof. Irena Markovska, PhD

Department of Chemical Tehnology
 Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria
 e-mail: fila_03@abv.bg, imarkovska@btu.bg

Assos. Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD

Department of Chemistry and Chemical Technologies
 University of Rousse "Angel Kanchev" - Razgrad Branch
 e-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Abstract: Zirconium ceramic pigments with basic zircon phase - $ZrO_2 \cdot SiO_2$ were synthesized by solid phase sintering of pure oxides: ZrO_2 , $SiO_2 \cdot nH_2O$, and the following elements were added as colorants: V, Fe, Cr, Co and Mn. NH_4Cl was used as a mineralizer. The pigments were synthesized at three final firing temperatures: 1000, 1100 and 1200 ° C. The color characteristics of the synthesized zirconium ceramic pigments were determined using a color measurement system - CIELab.

Key words: zircon pigments, solid-state sintering, CIELab color measurement

ВЪВЕДЕНИЕ

Неорганичните пигменти са важни индустриални продукти в много области за оцветяване, особено за декорация на керамика (Chen, S. & al., 2018). През последните няколко години се съобщава за голям брой керамични пигменти на основата на $ZrSiO_4$. Напоследък циркониевият силикат ($ZrSiO_4$) се предлага като основен материал за пигменти поради неговия прозрачен кристал (Jiang, W. & al., 2015). Цирконовите пигменти представляват модерен тип керамични пигменти с високо качество. Те показват висока термична, химическа и цветна стабилност и могат да се използват за оцветяване на всички видове керамични глазури (Trojan, M., 1990). Използват се често в керамичната индустрия поради тяхната превъзходна устойчивост на разтваряне по време на изпичане в глазури. Тези пигменти се получават чрез калциниране на смес от ZrO_2 , SiO_2 , легиращ йон, който придава цвета и минерализатор (Ozel, E., & al., 2007). Легирането например на циркониевосиликатната матрица с желязо провокира образуването на кораловочервен материал, който е един от най-често използваните пигменти на цирконова основа (Cappelletti, G., & al., 2005).

Целта на настоящата работа е синтезиране на цирконови керамични пигменти от чисти оксиди с оглед тяхното приложение в силикатната индустрия.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Методи

Спектрофотометрично измерване на цвета. Числен израз на зрителното усещане на цвета ни дава спектрофотометричният метод. Измерванията са извършени на спектрален фотометър тинтометър на фирмата Lovibont Tintometer RT 100 Colour.

Инфрачервена спектроскопия. FT-IR - спектрите са направени с Tensor 27 Fourier инфрачервен спектрофотометър FTIR (Bruker, Германия) в интервала $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ при разделителна способност cm^{-1} . Измерванията са проведени при стайна температура, като образеца (0,3 mg) се таблетира с KBr (100 mg) при налягане 2-4 atm.

Материали

Цирконовите пигменти с основна кристална фаза циркон - $ZrO_2 \cdot SiO_2$ са получени чрез твърдофазно спичане на чисти изходни суровини: ZrO_2 , $SiO_2 \cdot nH_2O$, в качеството на

оцветители /хромофори/ са добавени следните елементи: V, Fe, Cr, Co и Mn. Хромофорите се внасят в изходната шихта чрез добавяне на следните изходни суровини: Fe₂O₃, NH₄VO₃, Co₃O₄, Cr₂O₃ и MnO₂. За понижаване на крайната температура на изпичане като минерализатор е добавен NH₄Cl. Използваната суровина за внасяне на SiO₂ в системата - SiO₂.nH₂O 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 SiO₂ и H₂O в SiO₂.nH₂O и то е както следва : SiO₂ - 76,3% и H₂O - 23,7%.

Табл. 1 Изходни материали с добавен минерализатор NH₄Cl и хромофор - V, Fe, Cr, Co и Mn

№	ZrO ₂	SiO ₂	NH ₄ Cl	Fe	V	Co	Cr	Mn
ZS1	+	+	+	+				
ZS2	+	+	+		+			
ZS3	+	+	+			+		
ZS5	+	+	+				+	
ZS6	+	+	+					+
ZS7	+	+	+	+				
ZS8	+	+	+		+			
ZS9	+	+	+			+		
ZS11	+	+	+				+	
ZS12	+	+	+					+

Състави на шихтите

Подготвени са редица шихти и са синтезирани серии от образци при различни комбинации на суровинните материали. Количествата от материалите по рецептата за 100g шихта се претеглят на везни с точност до 0,1g, след което се смесват и хомогенизират в топкова мелница на сухо. Контролът над смилането е осъществен чрез пълното преминаване на шихтата през сито № 0,05 - 13900 отв./cm².

Шихтите се приготвят като се претеглят съответните количества от изходните компоненти, смесват се и се подлагат на съвместно смилане и хомогенизиране в планетарна мелница Pulverisette 6 (Fritsch, Germany). Материалите се смилат при 150 об./мин. в продължение на 1 час, тези условия са достатъчни суровините да придобият размери на частиците от порядъка на микрометри. Количеството на всеки от съставите се разделя на три равни части. Така тридесетте проби се поставят в порцеланови тигли и се изпичат в пещ по 10 броя при три крайни температури на изпичане: 1000°C, 1100°C и 1200°C с изотермична задръжка от 3 часа. На фиг. 1 са представени снимки на изходните шихти и синтезираните пигменти.



Фиг. 1 Изходни шихти и изпечени пигменти– отляво при всеки състав е шихтата, отдясно – синтезирания при 1200°C пигмент

Спектрофотометрично измерване на цвета на цирконови пигменти

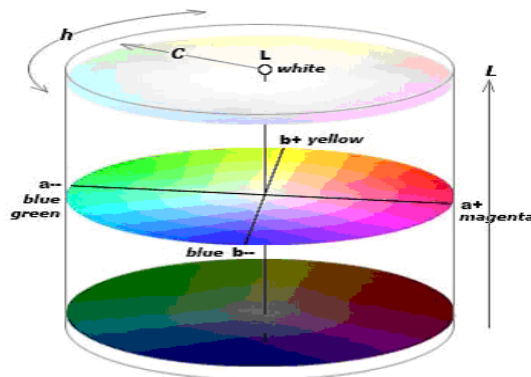
Цветът на повечето природни и синтезирани минерални вещества е свързан с наличието в техния състав на d- или f- елементи от периодичната система. За тези елементи са характерни незапълнени d- или f- електронни орбитали, което обуславя електронните преходи под действието на светлинната енергия.

Общоприето е всеки цвят да се разглежда като съвкупност от трите първични цвята – червен, зелен и син, обозначени съответно с R, G и B. Ако вместо R (червен), G (зелен), B (син) се възприемат утвърдените от Международната комисия по осветление означения x, y, z, то вече се говори за координати на цвета. Числен израз на зрителното усещане на цвета ни дава спектрофотометричният метод, който се основава на измерването на спектралните коефициенти на пропускане, отражение и яркост, както и цветовете параметри – x, y, L^* , a^* , b^* .

Чрез системата CIELab се определят цветовете не само на керамични пигменти, но и на други продукти като вино. Тази система е универсална поради широкото си приложение. Цветът на пигментите е определен с тинтометър на фирмата Lovibond Tintometer RT 100 Colour по спектрален начин. 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. 2.



Фиг. 2 Цветовото пространство на система CIELab

В таблица 2 са дадени резултатите от проведените изследвания.

Таблица 2 Резултати от измерванията на цветовете координати в системата CIELab на цирконовите керамични пигменти

№ проба	Т° на изпичане	Цвят	L	a *	b *
ZS1	1000°C	керемидено червен	58.4	20.89	12.82
	1100 °C		57.5	19.22	11.61
	1200 °C		55.82	14.83	8.08
ZS7	1000°C	керемидено червен	58.9	21.54	13.51
	1100 °C		57.8	18.65	11.49
	1200 °C		57.3	13.33	7.41
ZS2	1000°C	зелен	44.23	2.61	21.13
	1100 °C		44.41	1.76	18.37
	1200 °C		47.41	-2.42	15.44
ZS8	1000°C	тютюнево-зелен	47.45	6.49	26.79
	1100 °C		47.68	4.81	23.85
	1200 °C		50.49	0.38	20.38

№ проба	Т° на изпичане	Цвят	L	a *	b *
ZS3	1000°C	розово	84.27	6.29	-7.22
	1100 °C		81.41	8.21	-3.21
	1200 °C	розово-лил.	74.17	10.32	-1.79
ZS9	1000°C	розово	85.98	6.67	-7.29
	1100 °C		83.08	8.51	-3.32
	1200 °C	розово-лил.	74.25	9.41	-3.46
ZS5	1000°C	зелен	74.81	-6.60	5.84
	1100 °C		72.48	-6.50	6.23
	1200 °C		67.95	-5.71	6.5
ZS11	1000°C	зелен	74.18	-6.18	5.05
	1100 °C		72.77	-6.8	5.56
	1200 °C		71.08	-5.49	4.94
ZS6	1000°C	тъмно сиво	51.74	1.38	6.91
	1100 °C	св. сиво	70.6	1.18	8.6
	1200 °C		62.3	3.7	13.27
ZS12	1000°C	тъмно сиво	60.03	0.82	1.33
	1100 °C	св. сиво	73.87	1.20	7.68
	1200 °C	тъмно сиво	57.84	2.87	13.54

Инфрачервена спектроскопия

Инфрачервената спектроскопия се основава на взаимодействието на веществата с електромагнитните колебания с определена честота. Към инфрачервената област от спектъра се отнася интервала с дължини на вълните λ от 1 до 1000 μm , но практическо значение има само интервала с дължини на вълните от 1 до 25 μm . Това е областта на топлинното колебателно и въртеливо движение на атомите, йоните, молекулите на веществата или техни групи (Bellisola, G. & al., 2012).

ИЧ-спектрите на неорганичните съединения се изследват преди всичко в твърда фаза и силно зависят от тяхната кристална структура. Спектърът на молекулите в кристално състояние се определя от правила, които зависят от позиционната симетрия на изследваното съединение. Последната отчита разположението, съответно симетрията на молекулата в елементарната клетка. Характерните ивици на получените ИЧ - спектри на синтезираните пигменти са представени в таблица 3.

Таблица 3. Характерни ивици от ИЧ – спектрите на синтезираните пигменти

Хромофорен йон	Si-O-Si, cm^{-1}	Si-O-Zr, cm^{-1}	ZrSiO ₄ , cm^{-1}	Si-O-Co Zr-O-Co, cm^{-1}
Co ²⁺	1026	888	436, 614	986
V ²⁺	1019	910	437, 616	
Mn ²⁺	1019	913	437, 615	
Fe ³⁺	1018	902	436, 615	
Cr ³⁺			600	

ИЗВОДИ

Синтезирани са цирконови пигменти с основна фаза циркон – ZrSiO₄, чрез твърдофазно спичане на чисти оксиди.

Определени са цветовете характеристики на синтезираните цирконови керамични пигменти посредством система за измерване на цвета- CIELab.

Пигментът, проявяващ най- голяма интензивност на цвета е със състав ZS8, получен

при 1000°C. При този състав е измерено най- голямото количество жълт цвят (b^*), $b^* = 26,79$, което дава на пигмента наситен тютюнево-зелен цвят.

Установено е, че синтезираните цирконови пигменти могат да се използват в глазури на керамични плочки.

БЛАГОДАРНОСТ

Авторите изказват своята благодарност на фонд „Научни изследвания” към Министерството на образованието и науката за финансовата подкрепа на настоящата разработка (проект КП-06-Н27/14 - 2018 г.), както и за финансовата подкрепа на МОН по ННП „Млади учени и подстдокторанти“

REFERENCES

Bellisola, G. & Sorio, C. (2012). Infrared spectroscopy and microscopy in cancer research and diagnosis, *Am. J. Cancer. Res.* 2 (1), 1–21.

Cappelletti, G., Ardizzone, S., Fermo, P., Gilardoni, S. (2005). The influence of iron content on the promotion of the zircon structure and the optical properties of pink coral pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, (6), 911-917.

Chen, S., Cheng, M., Lang, Y., Wei, H., Wang, C.-A. (2018). Synthesis and chromatic properties of zircon encapsulated ceramic black pigment with carbon sphere as carbon source. *Journal of the European Ceramic Society*. 38 (4), 2218-2227.

Jiang, W., Xu, X., Chen, T., Liu, J., Zhang, X. (2015). Preparation and chromatic properties of C@ZrSiO₄ inclusion pigment via non-hydrolytic sol–gel method. *Dyes and Pigments*, 114, 55-59.

Ozel, E., & Turan, S. (2007). Production of coloured zircon pigments from zircon, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, (2–3), 1751-1757.

Trojan, M., (1990). A Brown Zirconium Silicate Pigment. *Dyes and Pigments*, 14 143-156.