

FRI-LCR-P-1-CT(R)-10

## SYNTHESIS OF HIGH-TEMPERATURE CERAMIC PIGMENTS

**Chef Assistant Fila Yovkova, PhD**

**Eng. Mariela Minova, PhD student**

**Assoc. Prof. Adriana Georgieva, PhD**

Department of Chemical Technology,

Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas

E-mail: fila\_03@abv.bg

E-mail: minova\_m@abv.bg

E-mail: adriana\_georgieva79@yahoo.com

**Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD**

Department of Chemical, Food and Biotechnology

“Angel Kanchev” University of Ruse

E-mail: tz\_dimitrow@abv.bg

**Prof. Irena Markovska, PhD**

Department of Chemical Tehnology

Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria

e-mail: imarkovska@btu.bg

**Abstract:** Colored ceramic powders were synthesized by the solid-phase synthesis method, giving good color characteristics. For the purposes of the experiment, the starting materials used were alumina and silica. In half of the samples,  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  was replaced with bio-waste (RHA). As chromophores in an amount of 8%, Co, Cu, and Ni were added. The pigments were obtained by introducing the chromophore ions into the ceramic matrix at high temperatures. These temperatures suggest widespread use in high-temperature coloring applications. They were mainly studied by light microscopy, scanning electron microscopy and the color measurement system – CIELab.

**Keywords:** Ceramic pigments, Rice husk, Solid-state sintering, SEM, CIELab color measurement

### ВЪВЕДЕНИЕ

Упоробата на неорганични керамични пигменти е застъпена в много и различни области (Wang, Z., Wang, Q., Liu, Q., Suthirakun, S., Kaewraung, W., Jiang, P., Zhao H., Xin, X., & Subramanian, M. A., 2024) (Wang, Z., Wang, Q., Wang, Y., Siritanon, T., Subramanian, M. A., & Jiang, P., 2024). Това се дължи на редица техни ценни свойства, най-важните от които са термична и химична стабилност (Sani, E., Sciti, D., Capiani, C., & Silvestroni, L., 2020) (Ding, Y., & Wang, Q., 2024) (Liu, Q., Yang, Y., Chen, H., Zhang, L., Jing, Y., Hu, C., Chen, P., Li, T., Ivanov, M., Hreniak, D., & Li, J., 2024). Интерес представляват разработките насочени към създаването на пигменти стабилни над  $1200^\circ\text{C}$  (Kar, J. K., Stevens, R., & Bowen, C. R., 2008). Изследвани са термичните свойства на пигменти от типа  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Co}^{2+}$  в октаедрите  $[\text{CoO}_6]$  показва прекрасен син цвят, дори след изпичане на глазурата при  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  (Qiu, C., Gong, Y., Liu, J., Xia, X., Gao, Y., Homewood, K. P., & Lei, B., 2025). Синтезиран е черен керамичен пигмент. Експерименталните резултати показват, че с увеличаване съдържанието на CuO в пигментите,  $L^*$  първоначално намалява до определена стойност и след това започва да се увеличава (Feng, G., Liu, T., Jiang, F., Guo, Z., Xiao, L., Wu, Q., Zhang, X., Hu, Q., Liu, J., & Liang, J., 2025). Синтезирани са твърдофазно сини керамични пигменти, имащи отлична химическа стабилност. Стойностите на твърдостта по Викерс на керамичните композити 3YSZ са по-високи, в сравнение с тези при чистата керамика 3YSZ (Cheng, Q., Okawa, A., Hasegawa, T., Hayashi, Y., Sekino, T., & Yin, S., 2024).

## ИЗЛОЖЕНИЕ

### Методи

**Измерване на цвета.** Определянето на цвета на пигментите се извършва спектрално с тинтометър Lovibond Tintometer RT 100 Color.

**Сканираща електронна микроскопия (SEM).** Сканиращата електронна микроскопия е извършена с апарат TESCAN, SEM/FIB LYRA I. XMU, снабден с енергийно-дисперсен спектрометър (Quantax 200 of. BRUEKER). Наблюденията бяха съпроводени с енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS), проведена с детектор на Bruker.

**Светлинна микроскопия.** Снимките са направени със светлинен микроскоп Zeiss SteREO Discovery. V8.

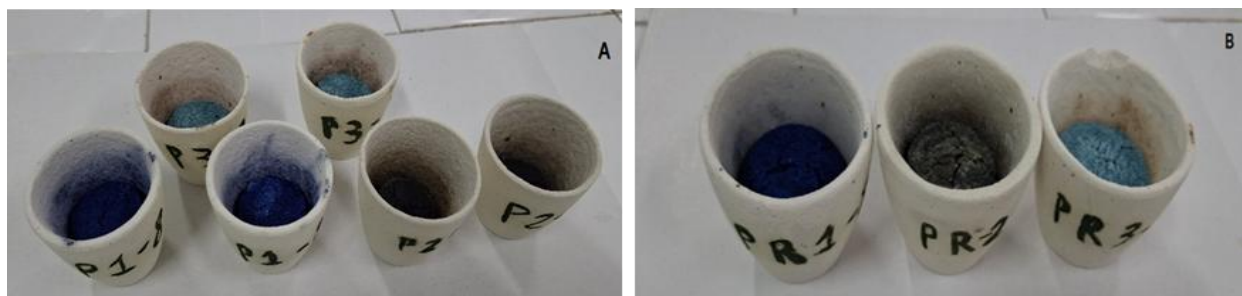
### Материали

Чрез твърдофазен синтез са получени керамични пигменти. Използвани два вида суровини: чисти -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и отпадъчни - пепел от оризови люспи. В половината от пробите аморфния  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  е заменен с пепел от оризови люспи. Пепелта е получена при окисление на оризовите люспи във въздушна среда при  $600^\circ\text{C}$ . Като хромофори са добавени следните елементи: Co, Cu, и Ni в количество 8%. В таблица 1 е представен съставът на пробите.

Таблица 1. Изходни състави

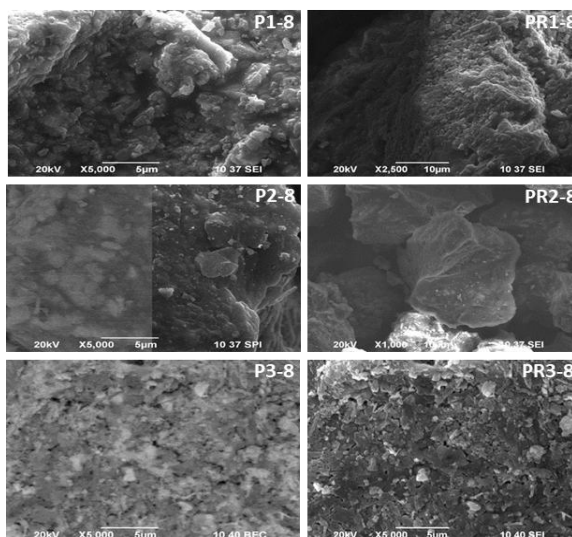
| № на пробата | Състав                  |                                          | Хромофор 8 % |
|--------------|-------------------------|------------------------------------------|--------------|
| P1-8         | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Co           |
| P2-8         | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Cu           |
| P3-8         | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Ni           |
| PR1-8        | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | RHA                                      | Co           |
| PR2-8        | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | RHA                                      | Cu           |
| PR3-8        | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | RHA                                      | Ni           |

За целите на експеримента съответните количества от изходните материали се претеглят, смесват се и се хомогенизират в планетарна топкова мелница Pulverisette 6 (Fritsch, Germany). Пигментите са синтезирани при крайна температура на изпичане  $1450^\circ\text{C}$  с изотермична задръжка 1 час.



Фиг. 1 Фотографски снимки на изпечени пигменти: А с чисти суровини, В с пепел от оризови люспи

## Сканираща електронна микроскопия

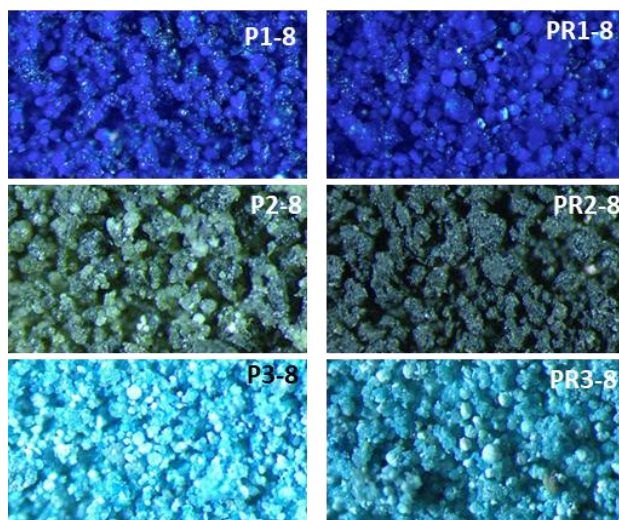


Фиг. 2 СЕМ на всички синтезирани пигменти

СЕМ изображенията на фиг. 2 са типични за структури съдържащи предимно мулит и корунд. Впечатление правят снимките на проби със състав P3-8 и PR3-8. При тях се наблюдава по-финозърнеста структура. Това се потвърждава и от извършената светлинна микроскопия.

## Светлинна микроскопия

Снимките са направени със светлинен микроскоп Zeiss SteREO Discovery. V8.

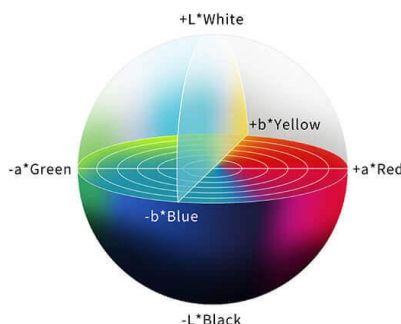


Фиг. 3 Микроскопски снимки на синтезираните пигменти

От снимките става ясно, че при пробите P3-8 и PR3-8, съдържащи Ni размерът на кристалите е най- малък. Образуването на  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  по всяка вероятност пречи на нарастването на мулитовите и корундовите кристали, тъй като известно количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  се изразходва за получаването на никеловия шпинел.

## Измерване на цвета

Цветовите характеристики на пигментите са определени по спектрален начин с помощта на тинтометър Lovibond Tintometer RT 100 Color. Използвана е системата за измерване на цвета CIELab Фиг. 4. Резултатите са представени в таблици 2 и 3.

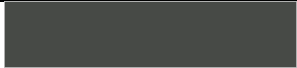


Фиг. 4 Цветово пространство на системата CIELab (<https://www.linshangtech.com/tech/color-space-tech1439.html>)

Таблица 2. Цветови характеристики на пигментите синтезирани от чисти материали

| № | Състав | T, °C | Цвят                                                                              | L*   | a *   | b *          |
|---|--------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|------|-------|--------------|
| 1 | P1-8   | 1450  |  | 30,1 | -1,9  | <b>-20,1</b> |
| 2 | P2-8   | 1450  |  | 34,7 | -3,1  | 5,2          |
| 3 | P3-8   | 1450  |  | 68,2 | -18,2 | -6,2         |

Таблица 3. Цветови характеристики на пигментите синтезирани от чисти и отпадъчни материали

| № | Състав | T, °C | Цвят                                                                                | L*   | a *   | b *          |
|---|--------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|--------------|
| 1 | PR1-8  | 1450  |  | 28,5 | 2,5   | <b>-26,2</b> |
| 2 | PR2-8  | 1450  |  | 30,8 | -1,6  | 2,1          |
| 3 | PR3-8  | 1450  |  | 64,9 | -15,2 | -3,7         |

Най-хубави и наситени цветове се получават при съставите съдържащи Co. Наблюдава се наситено тъмно синьо при състави P1-8 - b \* -20,1 и PR1-8 - b \* -26,2.

## ИЗВОДИ

Синтезирани са керамични пигменти по метода на твърдофазно спичане при високи температури. Оползотворен е биоотпадък, използвани са и чисти суровини.

Извършена е сканираща електронна микроскопия, която показва структури наподобяващи мулит и корунд. При проби със състав P3-8 и PR3-8 се наблюдават по-финозърнести структури. Това се вижда и на снимките от светлинната микроскопия.

Определени са цветовите характеристики на синтезираните пигменти. Тези показващи най-добрите цветови характеристики са съставите съдържащи Co. Наблюдава се наситено тъмно синьо при състави P1-8 - b \* -20,1 и PR1-8 - b \* -26,2.

**Благодарност:** Авторите изказват своята благодарност на фонд „Научни изследвания“ към Министерството на образованието и науката за финансовата подкрепа на настоящата разработка (проект № КП-06-Н87/14).

## REFERENCES

- Cheng, Q., Okawa, A., Hasegawa, T., Hayashi, Y., Sekino, T., & Yin, S. (2024). Coloring properties of blue inorganic pigments based on cobalt/nickel doped strontium magnesium  $\beta$ -alumina structure in 3YSZ ceramics. *Ceramics International*, 50, (24), 53580-53591.
- Ding, Y., & Wang, Q. (2024). Preparation and research of new black zirconia ceramics. *Sci. Rep.*, 14, 3197.
- Feng, G., Liu, T., Jiang, F., Guo, Z., Xiao, L., Wu, Q., Zhang, X., Hu, Q., Liu, J., & Liang, J. (2025). Novel (Ni, Mn) co-doping  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$  black ceramic pigment with pinning strengthen effect in high-temperature black zirconia ceramic application. *Ceramics International*, 51 (6), 7502-7509.
- Kar, J. K., Stevens, R., & Bowen, C. R. (2008). Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application. *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (1–2), 77-84.
- Liu, Q., Yang, Y., Chen, H., Zhang, L., Jing, Y., Hu, C., Chen, P., Li, T., Ivanov, M., Hreniak, D., & Li, J. (2024). Fabrication and properties of pink 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics with high toughness. *J. Am. Ceram. Soc.*, 107, 5881-5892.
- Qiu, C., Gong, Y., Liu, J., Xia, X., Gao, Y., Homewood, K. P., & Lei, B. (2025). The  $\text{CoNb}_2\text{O}_6$  pigments for brilliant-blue ceramic decoration at high temperatures over 1273 K. *Journal of the European Ceramic Society*, 45, Issue (2), 116935.
- Sani, E., Sciti, D., Capiani, C., & Silvestroni, L. (2020). Colored zirconia with high absorbance and solar selectivity. *Scr. Mater.*, 186, 147-151.
- Wang, Z., Wang, Q., Liu, Q., Suthirakun, S., Kaewraung, W., Jiang, P., Zhao H., Xin, X., & Subramanian, M. A. (2024). Application and properties of  $\text{Co}^{2+}$ -doped  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  blue pigments in glazes. *ACS Appl. Opt. Mater.*, (2), 313-322.
- Wang, Z., Wang, Q., Wang, Y., Siritanon, T., Subramanian, M. A., & Jiang, P. (2024). Synthesis properties and application of intense blue/green pigments based on Co/Cr doped  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  with excess MgO. *Opt. Mater.*, 148.
- <https://www.linshangtech.com/tech/color-space-tech1439.html>