

А. В. Зайчук, Е. В. Шовкопляс

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ОПТИКО-ЦВЕТОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ CaO–MgO–SiO₂, ИХ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ И ТЕМПЕРАТУРОЙ СИНТЕЗА ПРИ ВВЕДЕНИИ ОКСИДА КОБАЛЬТА

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепропетровск

Экспериментальными исследованиями установлено влияние базовых компонентов тройной системы CaO–MgO–SiO₂ на изменение окраски кобальтсодержащих композиций в температурном интервале обжига 1050–1350⁰С, что позволяет в дальнейшем осуществлять направленный синтез керамических пигментов синей цветовой гаммы.

Керамические пигменты синей цветовой гаммы синтезируют в различных оксидных системах, применяя в качестве основного окрашивающего компонента соединения кобальта. В последние годы для снижения материальных и энергетических затрат на изготовление таких пигментов в качестве исходных компонентов широко применяют природные силикатные сырьевые материалы. Получение керамических пигментов на основе различных силикатов представляет собой важное и перспективное направление, которое позволяет значительно расширить сырьевую базу для производства такого рода красителей за счет привлечения не только природного минерального сырья, а и промышленных отходов.

Анализ литературных данных [1–11] показал, что тройную систему CaO–MgO–SiO₂ можно рассматривать в качестве одной из базовых при получении керамических пигментов синего ряда. При этом большинство известных практических составов располагается в области с высоким содержанием диоксида кремния, в частности, в поле кристаллизации тридимита, кристобалита и псевдоволастонита (рис. 1). Также заслуживают внимания форстерит и диопсид, с использованием структурных особенностей которых синтезирован ряд керамических пигментов синей цветовой гаммы. Однако следует отметить, что точки составов известных керамических пигментов синего ряда охватывают далеко не все области исследуемой тройной системы, поэтому возникает интерес к ее системному изучению при введении в качестве хромофора оксида кобальта.

Закономерности изменения окраски композиций кальциймагнийсиликатной системы изучали

с использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента 4-го порядка на природном и технически чистом сырье (кварцевый песок, ГОСТ 7031–75; оксид магния марки Ч, ГОСТ 4526-75; химически осажденный мел, ГОСТ 12085-88).

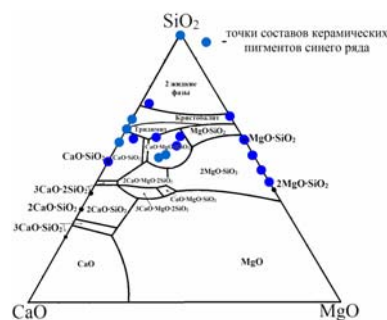


Рис. 1. Расположение составов известных керамических пигментов синего ряда в пересчете на кальциймагнийсиликатную систему [2–11]

Содержание оксида кобальта марки ЧДА, ГОСТ 4467-79 составляло 2,5 мас.ч., что позволяет в достаточной мере оценить эффективность и особенности его окрашивающего действия по отношению к базовым компонентам изучаемой системы и их различным композициям.

Расположение экспериментальных точек приведено на рис. 2, матрица планирования эксперимента представлена в табл. 1, а химический состав опытных композиций — в табл. 2. Принимая во внимание температуру синтеза керамических пигментов синего ряда, известных из литературы, обжиг исследуемых кобальтсодержащих композиций проводили в температурном интервале 1050–1350⁰С.

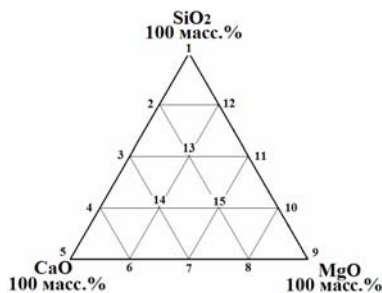


Рис. 2. План расположения экспериментальных точек в кальциймагнийсиликатной системе

Таблица 1

Матрица планирования для {3, 4} – решетки [12]

Номер опыта по рис. 2	Содержание псевдокомпонентов			Y _и
	X ₁	X ₂	X ₃	
1	1	0	0	Y ₁
2	3/4	1/4	0	Y ₁₁₁₂
3	1/2	1/2	0	Y ₁₂
4	1/4	3/4	0	Y ₁₂₂₂
5	0	1	0	Y ₂
6	0	3/4	1/4	Y ₂₂₂₃
7	0	1/2	1/2	Y ₂₃
8	0	1/4	3/4	Y ₂₃₃₃
9	0	0	1	Y ₃
10	1/4	0	3/4	Y ₁₃₃₃
11	1/2	0	1/2	Y ₁₃
12	3/4	0	1/4	Y ₁₁₁₃
13	1/2	1/4	1/4	Y ₁₁₂₃
14	1/4	1/2	1/4	Y ₁₂₂₃
15	1/4	1/4	1/2	Y ₁₂₃₃

Таблица 2

Химический состав композиций кальциймагнийсиликатной системы, мас. %

Номер композиции в соответствии с рис. 2	Наименование компонентов		
	SiO ₂	CaO	MgO
1	100	–	–
2	75	25	–
3	50	50	–
4	25	75	–
5	–	100	–
6	–	75	25
7	–	50	50
8	–	25	75
9	–	–	100
10	25	–	75
11	50	–	50
12	75	–	25
13	50	25	25
14	25	50	25
15	25	25	50

Общий вид уравнения регрессии, характеризующего взаимосвязь между оптико-цветовыми характеристиками обожженных композиционных

смесей и содержанием псевдокомпонентов, следующий:

$$y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_4 \cdot x_1 \cdot x_2 + b_5 \cdot x_1 \cdot x_3 + b_6 \cdot x_2 \cdot x_3 + b_7 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + b_8 \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + b_9 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3) + b_{10} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2)^2 + b_{11} \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3)^2 + b_{12} \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3)^2 + b_{13} \cdot x_1^2 \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{14} \cdot x_1 \cdot x_2^2 \cdot x_3 + b_{15} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3^2 \quad (1)$$

Характеристика кобальтсодержащих композиций, полученных в системе CaO–MgO–SiO₂ и обожженных в температурном интервале 1050–1350°C приведена в табл. 3, а зависимость оптико-цветовых показателей от содержания базовых компонентов в их составе – на рис. 3.

Проведенные исследования показали, что повышение температуры обжига кобальтсодержащих шихт исследуемой системы от 1050 до 1350°C обуславливает некоторое увеличение области синей окраски, за счет расширения спектра составов магнийсодержащих композиций (рис. 4).

В системе CaO–SiO₂ при температуре обжига 1050°C, вследствие недостаточной реакционной способности ее составляющих по отношению к оксиду кобальта, проявляется серая окраска композиций, максимум интенсивности которой приходится на концентрацию оксида кальция 50 мас.%, что подтверждается минимальными значениями коэффициента диффузного отражения (КДО) и координаты цвета Z соответственно 38,74% и 11,47. Повышение температуры их обжига до 1350°C вызывает смещение области формирования серой окраски в более высококальциевую часть исследуемой системы (содержание CaO 75–100 мас.%) – данные табл. 3, рис. 3 и 4. При этом происходит падение цветового тона от 600 до 591–592 нм, а показатель диффузного отражения колеблется в пределах 36,90–50,12%. Увеличение же концентрации диоксида кремния от 50 до 75 мас.%, а температуры обжига от 1050 до 1350°C способствует формированию сиреневого цвета композиций, которому соответствует λ в пурпурной части спектра (577 нм) и сравнительно высокое значение координаты цвета Z (20,36%).

Для композиций, полученных в кальциймагнийевой части исследуемой тройной системы, не отмечается формирование синей окраски во всем изучаемом температурном интервале (рис. 4). После обжига при температуре 1050°C для указанных композиций характерно доминирование серо-бежевых тонов с низкими значениями координаты цвета Z (11,05–14,44); λ колеблется в диапазоне 590–592 нм, а КДО – 64,89–76,39%. Повышение температуры их обжига до 1350°C вызывает изменение бежевой составляющей цвета на розовую, что сопровождается постепенным смещением значений цветового тона (590–592 нм) в более длинноволновую часть оранжевой области спектра (603–615 нм).

Характеристика исследуемых кобальтсодержащих композиций системы CaO–MgO–SiO₂

Номер состава по табл. 2	Температура обжига композиционных шихт, °С											
	1050				1200				1350			
	λ, нм	КДО, %	Z	визуальная оценка	λ, нм	КДО, %	Z	визуальная оценка	λ, нм	КДО, %	Z	визуальная оценка
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	577	35,42	15,05	слабо агрегированный порошок светлого зелено-голубого цвета с серым отливом	575	30,13	13,44	сильно агрегированный порошок светлого зелено-голубого цвета с серым оттенком	574	26,03	11,33	сильно агрегированный порошок светлого зелено-голубого цвета с серым оттенком
2	575	43,36	17,36	слабо агрегированный порошок светлого серо-сиреневого цвета	575	36,98	18,75	сильно агрегированный порошок светлого сиреневого цвета	577	25,41	20,36	сильно агрегированный порошок сиреневого цвета
3	600	38,74	11,47	слабо агрегированный порошок светлого бежево-серого цвета	575	34,10	20,95	сильно агрегированный порошок светлого сине-сиреневого цвета	575	22,67	17,60	сильно агрегированный порошок сине-сиреневого цвета
4	592	53,47	12,79	слабо агрегированный порошок светлого серовато-бежевого цвета	591	40,78	11,43	сильно агрегированный порошок бежевого цвета с серым оттенком	591	36,9	11,33	сильно агрегированный порошок серо-бежевого цвета
5	587	68,22	14,00	слабо агрегированный порошок бледного бежевого цвета с серым оттенком	591	53,54	14,50	сильно агрегированный порошок светлого серовато-бежевого цвета	592	50,12	15,00	сильно агрегированный порошок светлого серого цвета с бежевым оттенком
6	590	76,39	14,44	слабо агрегированный порошок бледного серовато-белого цвета с бежевым отливом	601	70,81	14,30	слабо агрегированный порошок бледного серовато-белого цвета с розовым отливом	603	74,21	13,46	агрегированный порошок бледного серовато-белого цвета с розовым отливом
7	590	73,77	13,41	слабо агрегированный порошок бледного серовато-белого цвета с бежевым оттенком	604	70,71	13,99	слабо агрегированный порошок бледного серовато-белого цвета с розовым отливом	607	72,84	12,33	агрегированный порошок бледного серовато-белого цвета с розовым отливом
8	592	70,29	12,30	слабо агрегированный порошок бледного серовато-бежевого цвета	605	70,60	12,43	слабо агрегированный порошок бледного серовато-белого цвета с розовым оттенком	613	71,73	11,96	агрегированный порошок бледного розово-белого цвета с серым оттенком
9	592	64,89	11,05	слабо агрегированный порошок светлого-бежевого цвета с сероватым оттенком	605	70,49	12,16	слабо агрегированный порошок бледный серовато-белый с розовым оттенком	615	70,90	11,08	агрегированный порошок светлого абрикосового цвета
10	592	64,50	11,06	слабо агрегированный порошок светлого-бежевого цвета с сероватым оттенком	607	68,19	12,07	слабо агрегированный порошок бледного серовато-белого цвета с розовым оттенком	500	67,12	11,47	агрегированный порошок бледного абрикосово-розового цвета

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
11	593	64,37	10,26	слабо агрегированный порошок светло-бежевого цвета с серым оттенком	615	64,86	11,58	агрегированный порошок бледного розово-белого цвета с серым оттенком	506'	61,58	10,99	сильно агрегированный порошок бледного розового цвета с серым отливом
12	593	62,50	10,13	слабо агрегированный порошок светлого серо-бежевого цвета с голубым отливом	506'	61,73	10,96	агрегированный порошок бледного серовато-розового цвета	509'	58,15	9,45	сильно агрегированный порошок светлого розового цвета с серым оттенком
13	600	61,76	11,51	слабо агрегированный порошок светлого бежево-серого цвета	570'	52,51	16,99	сильно агрегированный порошок бледного серо-сиреневого цвета	572'	35,59	19,94	спек, склонный к измельчению, светлого сине-сиреневого цвета
14	591	71,32	12,81	слабо агрегированный порошок бледного серовато-белого цвета с бежевым отливом	615	68,90	12,18	сильно агрегированный порошок бледного серовато-белого цвета с розовым оттенком	572'	52,48	14,32	спек, склонный к измельчению светлого-серого цвета с сиреневым оттенком
15	591	67,91	10,62	слабо агрегированный порошок бледного серовато-бежевого цвета	513'	68,34	12,01	агрегированный порошок серо-белого цвета с розово-сиреневым оттенком	560'	58,82	16,59	сильно агрегированный порошок светлого сиренево-серого цвета

При переходе к композициям системы $MgO-SiO_2$ отмечается усиление бежевого цвета, что подтверждается падением показателя диффузного отражения до 62,50–64,50% и незначительным увеличением цветового тона до 592–593 нм. Дальнейшее повышение температуры синтеза таких композиций до 1200–1350°C обуславливает формирование и постепенное усиление розовой составляющей окраски с ростом содержания диоксида кремния в их составе до 75 мас.%. При этом наблюдается переход значений λ из оранжевой (605–615 нм) в пурпурную часть спектра (506'–509' нм) и соответствующее падение КДО от 70,49–70,90% до 58,15–61,73%.

В трехкомпонентном поле кальциймагнийсиликатной системы с повышением температуры обжига ее кобальтсодержащих композиций до 1350°C наблюдается образование синей окраски в области, ограниченной следующими концентрациями базовых оксидов, мас.%: SiO_2 30–88, CaO 12–50, MgO 0–50. При этом имеет место рост значений координаты цвета Z в среднем до 17,5–20,0, падение КДО до 27,5–55,0%, а также переход λ в пурпурную часть спектра 560'–572' нм.

Исходя из полученных результатов, в целом, необходимо отметить, что повышение температуры синтеза кобальтсодержащих композиций системы $CaO-MgO-SiO_2$ приводит к постепенному росту доли и усилению интенсивности синей окраски, а также увеличению области ее формирования за счет расширения спектра составов, содержащих оксид магния.

В тоже время выбранный критерий оценки синей окраски по координате цвета Z существенно ограничивает реальную область кальциймагнийсиликатной системы, позволяющую достигать получения стеклослоя синей цветовой гаммы за счет исключения из нее магнийсиликатных композиций, для которых характерно доминирование розовой окраски и, как следствие низкие значения Z . Хотя стеклослой, содержащий керамические пигменты, синтезированные в указанной бинарной системе, как известно [1,5,6,10], окрашен в фиолетово-сиреневые тона.

Таким образом, проведенными исследованиями установлены закономерности и особенности изменения окраски композиционных смесей системы $CaO-MgO-SiO_2$ в широком температурном интервале обжига при введении в качестве хромофора оксида кобальта, что позволило выделить перспективные области для дальнейшего направленного синтеза практических составов керамических пигментов синей цветовой гаммы с применением различного вида сырья, в том числе и техногенного происхождения.

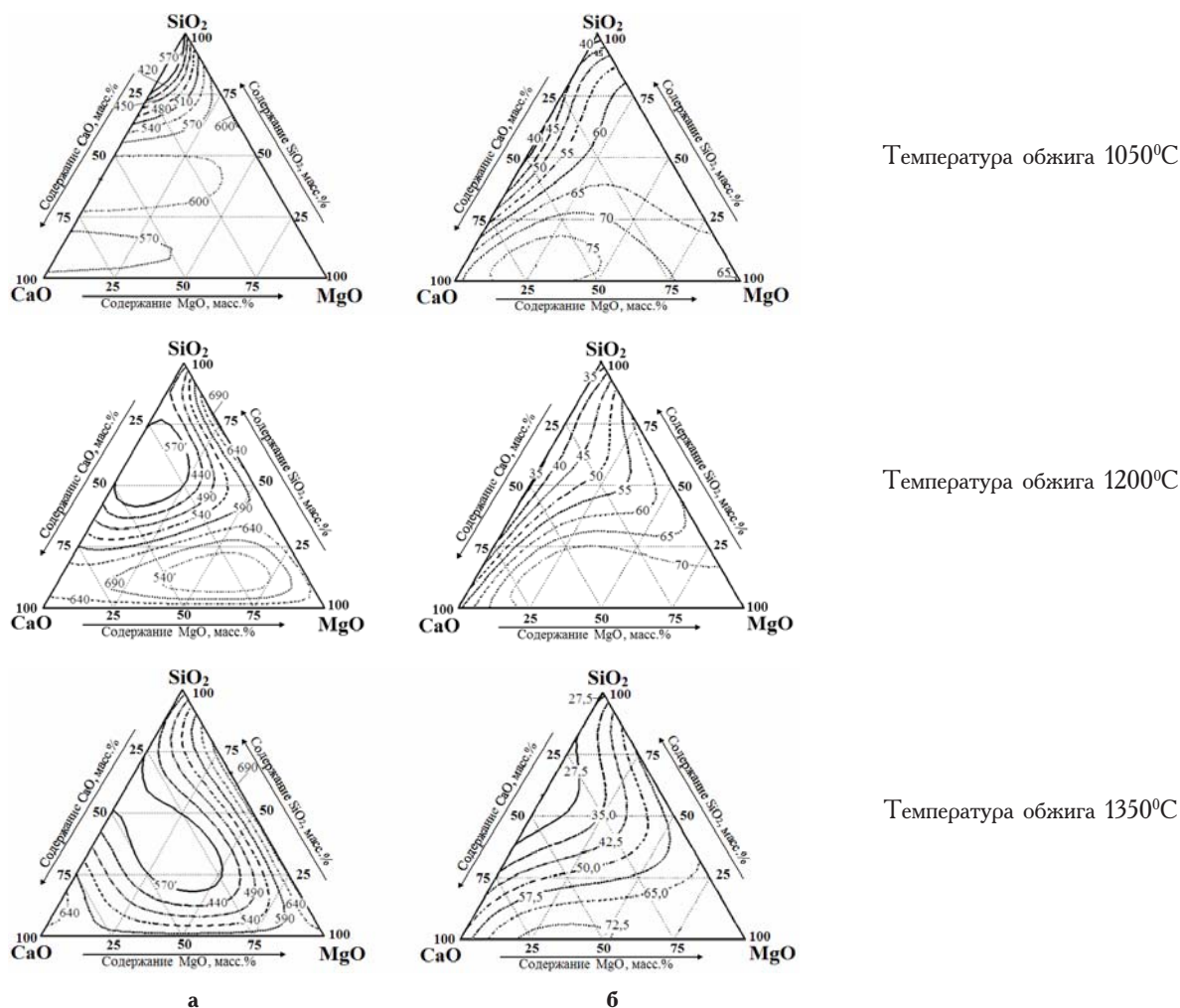


Рис. 3. Зависимость цветового тона (а) и КДО (б) исследуемых кобальтсодержащих композиций от содержания базовых компонентов в их составе

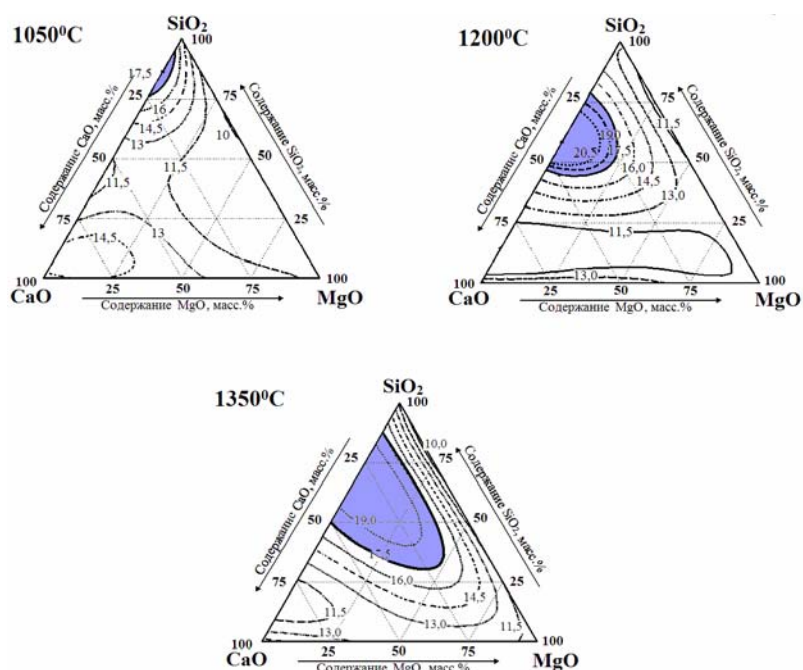


Рис. 4. Области формирования синей окраски и зависимость значений координаты цвета (Z)* от химического состава исследуемых кобальтсодержащих композиций

Примечание: * – количество синего цвета, позволяющее воспроизвести визуальное ощущение окраски [13]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пицц И.В., Масленникова Г.Н. Керамические пигменты. — М.: Стройматериалы., 2-е изд. перераб. и доп. 2009.— 224 с.
2. А.с. 1418300 СССР, МПК С 03 С 1/04. Керамический пигмент голубой / Н.Г. Шушанашвили, М.И. Рухадзе, М.И. Гогидзе. — № 4111724/29—33; Заявл. 25.08.86; Оpubл. 23.08.88, Бюл. № 31. — 3 с.
3. Пат. 2365544 Россия, МПК С 03 С 1/04. Керамический пигмент / Ю.А. Щепочкина. — № 2008118291/03; Заявл. 07.05.08; Оpubл. 27.08.09, Бюл. № 24. — 5 с.
4. А.с. 1567533 СССР, МПК С 03 С 1/04. Керамический пигмент сиреневого цвета / И.В. Пицц; Т.И. Ротман. — № 4475670/31—33; Заявл. 18.08.88; Оpubл. 30.05.90, Бюл. № 20. — 3 с.
5. Глебычева А.И., Казакова Н.Н. Керамические пигменты на основе кобальтсодержащего форстерита // Стекло и керамика. — 1983. — № 2. — С.14.
6. Пицц И.В., Рагунович Г.П. Синтез форстеритсодержащих пигментов // Стекло и керамика. — 1980. — № 6. — С.22—23.
7. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещин В.И. Керамические пигменты со структурами диопсида и анортита на основе волластонита // Стекло и керамика. — 1999. — № 9. — С.22.
8. Пицц И.В. Синтез диопсидсодержащих пигментов // Стекло и керамика. — 1981. — № 9. — С.22.
9. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещин В.И. Керамические пигменты на основе кальций-магниевых силикатов // Стекло и керамика. — 1996. — № 1—2. — С.30—32.
10. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещин В.И. Керамические пигменты на основе талька // Стекло и керамика. — 1997. — № 11. — С.17—20.
11. Погребенков В.М., Седельникова М.Б., Верещин В.И. Получение керамических пигментов с диопсидовой структурой из талька // Стекло и керамика. — 1998. — № 5. — С.16—18.
12. Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. — К.: Вища шк., 1976. — 398 с.
13. Кирилов Е.А. Цветоведение. — М.: Легпромбытиздат, 1987. — 128 с.

Поступила в редакцию 21.03.2012