

Л.А. Фролова, О.А. Пивоваров, Т.Е. Бутырина  
**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦВЕТООБРАЗОВАНИЯ  
ШПИНЕЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ**

*Аннотация. С помощью экспериментальных исследований установлено влияние катионов хромофоров и термообработки на цветообразование в системе Fe-Al-Co-O, что позволяет в дальнейшем выполнять целенаправленный синтез пигментов синей, красной и желтой цветовой гаммы.*

*Ключевые слова: пигменты, цвет, цветообразование, шпинель, синий кобальтовый, гетит*

**Введение**

Синтез высокодисперсных, с заданными свойствами, шпинельных пигментов является актуальной задачей. В настоящее время используются различные технологии их получения: керамическая, золь-гель, плазмохимическая, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1-4]. Основной является, имеющая ряд недостатков, керамическая технология. С целью снижения энергозатрат и температуры синтеза при получении пигментов сложной структуры, в данной работе использован метод осаждения исходных компонентов в виде смешанных гидроксидов с последующим промыванием, сушкой, обжигом.

Известно, что окраска пигментов зависит от ионов хромофоров, входящих в состав структуры пигментов. В пигментах, в том числе и в шпинелях основными хромофорами являются ионы переходных металлов:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др. Они имеют неполностью завершённую электронную оболочку и обладают высокой поляризационной способностью. Окрашенность их будет изменяться в зависимости от поляризуемости кислорода, входящего в комплексы ионов переходных металлов [5, 6]. Внимание исследователей привлекают также разнообразные отходы, используемые в качестве источников катионов-хромофоров [7-9].

Цель данной работы – изучение закономерностей цветообразования и разработка составов для получения шпинелей с использованием метода осаждения и дальнейшей термообработкой.

### Основная часть

Для получения совместно осажденных гидроксидов использовали водные растворы солей. Условия синтеза варьировали по следующим параметрам: природа исходных солей металлов, соотношение катионов металлов, концентрация растворов солей (0,1-0,5 моль/л) и осадителей (0,5-1 моль/л). Оттенки пигмента варьировали за счет добавления растворов солей металлов в различных количествах.

Результаты измерения цветовых характеристик обрабатывали с помощью симплекс-решетчатого планирования. При изучении свойств смеси в зависимости от содержания компонентов в ней, факторное пространство можно представить в виде правильного  $(q-1)$  – размерного симплекса. С целью изучения зависимости обозначенных физико-химических и оптических характеристик пигментов от состава и температуры отжига пигментов с помощью симплекс-решетчатого метода планирования были проведены соответствующие эксперименты. Поверхность отклика на диаграммах «состав-свойство» изображали с помощью изолиний, которые выполняли с использованием математических моделей. При построении контурных кривых в трехкомпонентной системе использовали следующий прием. Для какого-нибудь фиксированного значения  $x_1$  рассчитывали значение отклика для разных  $x_2$  (или  $x_3$ ), которые изменяли от 0 до  $(1 - x_1)$  с каким-нибудь шагом  $h$ , например, 0,1. Полученные значения откликов наносили на двухмерную диаграмму напротив соответствующих величин  $x_i$ . Воспользовавшись этими двухмерными диаграммами, определяли относительное содержание компонентов  $x_1, x_2, x_3$ , которое обеспечивает заданное значение отклика, линии которого наносили на диаграмму. Полученные точки наносили на симплекс и соединяли плавной кривой. Таким образом строили ряд изолиний, которые в целом дают представление о поверхности отклика.

Рентгенограммы пигментов получали на приборе ДРОН - 2.0 в монохроматизованном медном излучении с никелевым фильтром. Определение цветовых характеристик и чистоты цвета проводили с помощью компаратора цвета ФКЦШ-М. Результаты измерений цве-

товых характеристик пигментов системы Fe-Al-Co-O до и после термообработки приведены в таблице 1 и 2.

Анализируя полученные данные, можно сказать, что цвет обусловлен фазовым составом образующихся гидроксидов и оксигидроксидов. Желтый цвет образца №1 отвечает образованию оксигидроксида железа. Изменение насыщенности желтого цвета по стороне Fe-Al треугольника зависит от содержания алюминия. Причем, цветообразование происходит согласно закону аддитивности. Присутствие алюминия приводит к образованию твердых растворов оксигидроксидов железа и алюминия. Опыт № 4 отвечает образованию гидроксида алюминия белого цвета. Образцы № 5 и 6 соответствуют разному содержанию кобальта и определяют розово-сиреневые цвета образованных продуктов. Соосажденные оксигидроксиды кобальта и железа отвечают образованию твердого раствора оксигидроксидов. Однако цветообразование в данном случае подчиняется другим закономерностям. Гидроксид кобальта имеет темно-зеленый цвет с табачным оттенком - длина волны 591 нм отвечает желто-зеленому участку спектра. Комбинации катионов кобальта и железа придают пигментам коричневые оттенки, преобладающая длина волны которых 596 нм отвечает красной области спектра.

Таблица 1

## Цветовые характеристики пигментов Fe-Al-Co-O до прокаливания

№	Состав	K3O, %	X	Y	Z	x	y	$\lambda$ , нм	P, %
1.	100% Fe	36,49	43,66	36,20	5,645	0,5106	0,4233	588	69
2.	1/3Fe+2/3Al	33,24	42,25	33,21	6,505	0,5154	0,4052	596	40
3.	2/3Fe+1/3Al	33,85	43,85	34,77	6,203	0,5169	0,4098	599	50
4.	100% Al	94,25	102,7	93,86	32,73	0,4479	0,4093	700	1
5.	1/3Al+2/3Co	62,68	74,00	62,78	20,98	0,4690	0,3979	605	10
6.	2/3Al+1/3Co	79,97	93,96	82,33	28,73	0,4582	0,4015	700	5
7.	100% Co	26,15	31,20	27,29	7,710	0,4713	0,4122	591	15
8.	1/3Co+2/3Fe	18,76	23,85	19,76	5,024	0,4903	0,4063	595	30
9.	2/3Co+1/3Fe	28,33	37,24	29,46	6,367	0,5096	0,4031	596	40
10.	1/3Co+1/3Fe+ 1/3Al	25,23	31,72	26,07	6,391	0,4942	0,4062	595	35

Большое содержание железа придает пигменту темно-коричневый цвет. Тройная точка (Fe - Al - Co) имеет тоже коричневый цвет.

Также было выявлено положительное влияние катиона алюминия на блеск пигментов. Наибольший показатель КЗО (коэффициент зеркального отражения) свидетельствует о хорошем блеске для точки №4 (100% Al - 94,25...94,62).

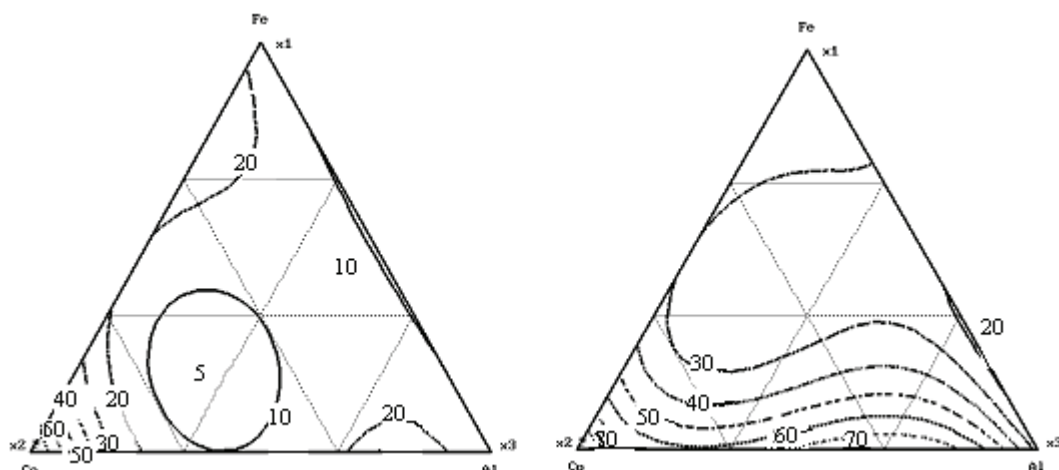


Рисунок 1 – Зависимость чистоты цвета пигментов от их химического состава а) температура синтеза 30 °С б) температура синтеза 800 °С

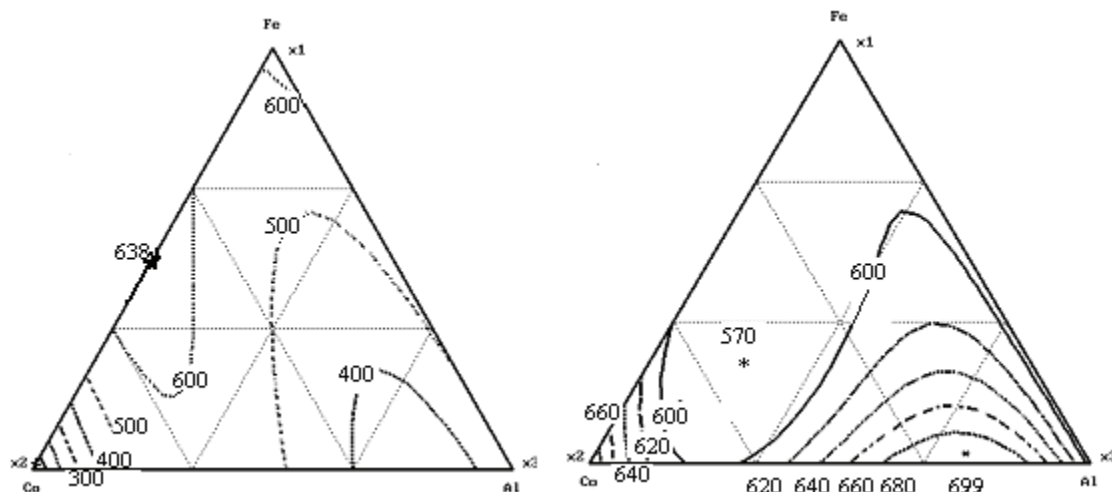


Рисунок 2 – Зависимость цветового тона пигментов от их химического состава а) температура синтеза 30 °С  
б) температура синтеза 800 °С

Чистота цвета Р - это степень приближения данного цвета к чистому спектральному, выраженному в частях единицы. Наибольшей чистотой обладают цвета спектра. Поэтому чистота всех спектральных цветов принимается за единицу, несмотря на их разную насы-

ценность. Наиболее насыщенный синий цвет, наименее - желтый. Особенно насыщенные цвета наблюдаются в спектре, который не содержит примесей белого или черного. Было установлено, что добавление к железу кобальта или алюминия увеличивает чистоту цвета приблизительно на 20-25%. Для изучения влияния термообработки, пигменты прокаливали при 780-800 °С. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Цветовые характеристики пигментов Fe - Al – Co - O после прокаливания

№	Состав	КЗО, %	X	Y	Z	x	y	λ, нм	P, %
1	100% Fe	12,76	18,49	15,15	4,935	0,4792	0,3928	630	10
2	1/3Fe+2/3 Al	24,47	35,56	26,22	5,003	0,5325	0,3926	601	45
3	2/3Fe+1/3Al	20,66	31,32	22,76	4,412	0,5354	0,3891	602	45
4	100% Al	85,85	96,67	87,33	29,92	0,4518	0,4082	700	0
5	1/3Al+2/3Co	12,12	18,27	14,87	13,00	0,3960	0,3221	579	1
6	2/3Al+1/3Co	19,16	26,84	21,62	22,58	0,3777	0,3043	400	1
7	100% Co	10,61	14,56	13,39	4,867	0,4436	0,4080	500'	0
8	1/3Co+2/3Fe	9,48	13,91	12,49	4,435	0,4510	0,4051	510'	0
9	2/3Co+1/3Fe	9,34	13,76	12,19	4,548	0,4511	0,3996	560'	1
10	1/3Co+1/3Fe +1/3Al	10,19	13,67	12,90	4,798	0,4356	0,4113	499	4

После прокаливания, в результате образования шпинелей, цвета изменились. Цветообразование, в этом случае происходит в соответствии с образованием шпинельных соединений. Показатель яркости и блеска снизился, но остался достаточно высоким у пигментов системы Fe-Al-O, в состав которых входит алюминий (2/3 Al - 24,47...24,24%; 1/3 Al - 20,66...20,52%). Нужно учитывать, что с увеличением чистоты цвета коэффициент отражения увеличивается.

При термообработке двухкомпонентных пигментов изменился цветовой тон: в комбинациях с алюминием он увеличился (579-630 нм), в комбинациях с кобальтом – снизился (400-560 нм). Возрастающие ковалентности после термообработки ведет к сдвигу цвета в длинноволновую область спектра и к увеличению интенсивности окраски. Например, общее присутствие в растворе железа и алюми-

ния обусловило терракотово-красный цвет пигментов. Пигменты, в состав которых входили алюминий и кобальт, из розовых перешли в ярко-синие. Комбинации кобальта с железом дали серо-коричневые оттенки. Это связано с тем, что обычно интенсивность цвета, возникающего при d-d переходах в ионах переходных металлов при октаэдрическом расположении сравнительно мала. Однако из-за колебательного движения атомов в соединении возможно появление слабого поглощения света. Степень насыщенности цвета пигмента зависит от его чистоты цвета. Из двух равнонасыщенных цветов более насыщенным воспринимается более светлый. Чистота цвета осталась высокой лишь у пигментов, в состав которых входили железо и алюминий (P=45%).

Наиболее характерные рентгенограммы пигментов приведены на рисунках 3,4. Общим для всех рентгенограмм является наличие сложных соединений, которые и определяют цвет пигментов. Интенсивность цвета кобальтовой шпинели зависит от положения катиона кобальта в кристаллической структуре и его координационного числа. Для соединений кобальта точки №5 (табл.2), в которых катион кобальта находится в тетраэдрической координации, характерна длина волны 579...580 нм. При соотношении, соответствующем точке №6, присутствие ионов кобальта в октаэдрическом окружении приводит к появлению поглощения в интервале длин волн 400...410 нм. Кроме того, если рассмотреть систему Co-Al-O, то число возможных шпинелей значительно возрастает за счет их способности к образованию твердых растворов, в которых границы нормальных и обратных шпинелей разделены двухфазной границей. Традиционно шпинель  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  относят к прямой. Но шпинель можно рассмотреть как  $\text{Co Co}_2\text{O}_4$  с замещением всего кобальта на алюминий. Этим можно объяснить независимость вида рентгенограммы от соотношения алюминия и кобальта. Очевидно, что чем больше содержание алюминия, тем меньше граница растворимости кобальта. Таким образом, на рентгенограммах наблюдается наличие одной фазы  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , а отличаются они степенью кристалличности систем. Система Fe-Al-O характеризуется зависимостью фазового состава образованных веществ от исходного состава. Увеличение количества алюминия приводит к появлению не только соединений  $\text{FeAlO}_3$ , а и индивидуальных оксидов.

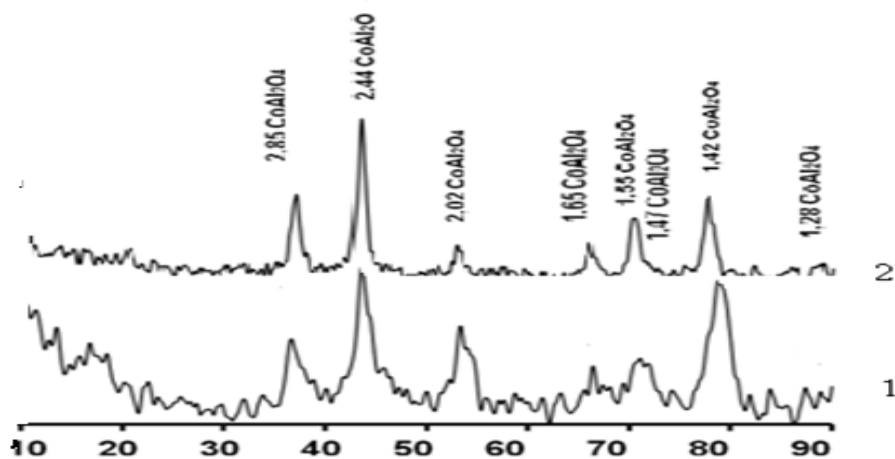


Рисунок 3—Рентгеновская дифрактограмма пигмента, полученного осаждением из 1—сульфатов алюминия (2/3) и кобальта (1/3), 2—сульфатов алюминия (1/3) и кобальта (2/3)

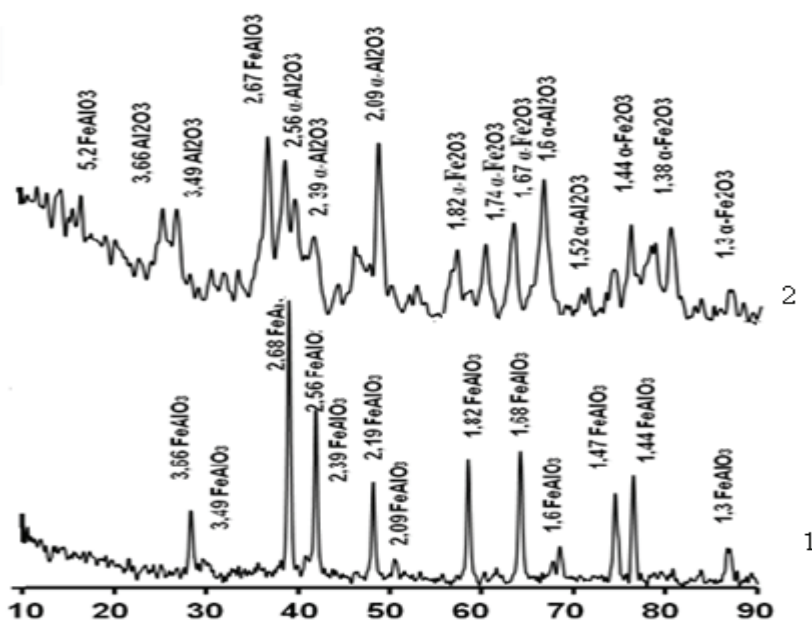


Рисунок 4—Рентгеновская дифрактограмма пигмента, полученного осаждением из 1—сульфатов алюминия (1/3) и железа (2/3), 2—сульфатов алюминия (2/3) и железа (1/3)

### Выводы

В данной работе было изучено влияние модификаторов на цветовые свойства пигментов в системе Fe-Co-Al-O. Цвет синим пигментам придает алюмокобальтовая шпинель. В темноокрашенных пигментах цвет определяют феррошпинели  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Системы Fe-Co-O и Co-Al-O образуют непрерывные ряды твердых растворов в то время, как Fe-Al-O, ограниченно растворимы друг в друге и образуют твердые растворы лишь до определенных пределов. Этим объясняется тот факт, что с увеличением мольной концентрации хромофора в шпинелях типа  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  интенсивность окраски образцов равномерно увеличивается, а окраска шпинелей  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  с увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  меняется от ярко-оранжевого через грязно-желтый до белого. Предельная растворимость  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет порядка 60%, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 80%.

Для получения пигментов с необходимыми свойствами (цветом, оттенком, интенсивностью и др.) нужно четко выдерживать технологические параметры технологии. При незначительном отклонении от них может образовываться пигмент другой структуры и неудовлетворительного качества.

Таким образом, установлены не только оптимальные соотношения окрашивающих катионов в составе сложных пигментов, но и возможность регулирования яркости и насыщенности цвета.

На основании проведенных исследований для получения пигментов различной цветовой гаммы предлагается технология получения шпинельных пигментов методом осаждения и последующей термообработкой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Грачъян, А.Н. Исследование новых пигментов для получения цветных цементов / А.Н.Грачъян, П.П.Гайджуров, Н.В.Ротыч, С.П.Голованова // Известия вузов. Химия и химическая технология.-1972.-№1.-С.115-118.
2. Грачъян, А.Н. Получение и свойства красно-коричневого пигмента для производства цветных портландцементов / А.Н.Грачъян, П.П.Гайджуров, Н.В.Ротыч, С.П.Голованова // Известия вузов. Химия и химическая технология.- 1973.- №5.- С.741-751.
3. Мачикина, Т.А. Получение красного железистоокисного пигмента из магниевых колчедановых огарков / Т.А.Мачикина, В.И.Богданов, П.Д.Торгашев // Известия вузов. Химия и химическая технология.- 1974.- №6.- С.865-869.
4. Тищенко, Г.П. Исследование влияния железистоокисных пигментов-наполнителей на износостойкость эпоксидных покрытий / Г.П.Тищенко, Р.Ю.Логачев, Д.О.Клешня, Ю.А.Харкута // Вопросы химии и химической технологии.- 2009.- №1.- С.135-137.
5. Орлова О.В., Фомичев Т.Н. Технология лаков и красок: Учебник для техникумов. М.: «Химия», 1990. - 384 с.



6. Индейкин, Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е.А.Индейкин, Л.Н.Лейбзон, И.А.Толмачев.-Л.: Химия.-1986.-160с.
7. Орлова, А.М. Исследование возможности использования гальваношламов в качестве пигмента / А.М.Орлова, А.М.Славин // Вестник МГСУ.- 2009.- №3. Спецвыпуск.- С. 154-159.
8. Орлова,А.М. Исследование свойств смешанного железистоокисного пигмента на основе гальваношламов / А.М.Орлова, А.М.Славин // Промышленное гражданское строительство.- 2009.-№12.- С.55-56.
9. Шевченко, Л.А. Применение продукта регенерации отработанных травильных растворов для изготовления лакокрасочных материалов / Л.А.Шевченко, В.В.Зелинская, Л.Т.Жупинская // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.- 2005.- Вып.11.- С.233-236.