

УДК 666.291, 669.16.275.2

О.В. ЗАЙЧУК, О.А. АМЕЛІНА, О.В. ШВИДКА

БУЗКОВІ КЕРАМІЧНІ ПІГМЕНТИ НА БАЗІ ГРАНУЛЬОВАНОГО ДОМЕННОГО ШЛАКУ

Теоретичними і експериментальними дослідженнями встановлено можливість отримання бузкових керамічних пігментів в системі $\text{CoO} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на базі гранульованого доменного шлаку, які представляють собою кобальтовмісний діопсидовий твердий розчин. Показана ефективна роль оксидів цинку, стронцію і барію в формуванні структури діопсидового твердого розчину при знижених температурах (1050–1100°C) за рахунок зміни геометрії структуроутворюючих металокисневих поліедрів і деформації діопсидового ланцюжка.

Ключові слова: керамічні пігменти, гранульований доменний шлак, діопсид, колірні характеристики, склопокриття

Теоретическими и экспериментальными исследованиями установлена возможность получения сиреневых керамических пигментов в системе $\text{CoO} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ на базе доменного гранулированного шлака, которые представляют собой кобальтсодержащий диопсидовый твердый раствор. Показана эффективная роль оксидов цинка, стронция и бария в формировании структуры диопсидового твердого раствора при пониженных температурах (1050–1100°C), за счет изменения геометрии структурообразующих металлокислородных полиэдров и искажения диопсидовой цепочки.

Ключевые слова: керамические пигменты, гранулированный доменный шлак, диопсид, цветовые характеристики, стеклопокрытие.

Theoretical and experimental studies established the possibility of obtaining of lilac ceramic pigments in the system $\text{CoO} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ based on granulated blast furnace slag, which are containing cobalt diopside solid solution. It shows the effectiveness of the role of zinc oxides, strontium and barium in shaping the structure of diopside solid solution at low temperatures (1050–1100°C), due to changes in the geometry of the structure metalloxygen polyhedra and distortion the diopside chain.

Key words: ceramic pigments, granulated blast furnace slag, diopside, color properties, glasscoating.

Вступ. Бузкові керамічні пігменти переважно отримують в системі $\text{CoO} - \text{SiO}_2$ з додаванням модифікуючих компонентів (оксидів кальцію і магнію, рідше оксиду цинку). При введенні в якості мінералізаторів сполук лужних металів (калію, натрію) і бору температура їх випалу становить 1150–1200°C. Синтезовані при цьому пігменти зі структурами воластоніту і метасилікату магнію застосовують для виготовлення надглазурних фарб, в той час як діопсидові пігменти, які володіють стійкістю до високотемпературної дії склорозплавів, використовують також для виготовлення підглазурних фарб, забарвлення глазурних і емалевих покриттів.

Структурні особливості діопсиду визначають можливість протікання процесів ізоморфного заміщення найчастіше іонів Mg^{2+} на Co^{2+} , Ni^{2+} і Mn^{2+} [1]. В даний час пігменти діопсидового ряду достатньо широкої колірної гама синтезовані на основі природних силікатів шляхом підсихтовки і комбінації різних компонентів [2–4]. У той же час, процеси, пов'язані з отриманням діопсидових пігментів на основі природних мінералів, найчастіше зміщені в область температур, що перевищують 1200°C. Низькотемпературний випадок не дозволяє забезпечити їх заданий мінералогічний склад внаслідок присутності великої кількості різних кристалічних фаз, в тому числі і у вигляді вільних забарвлюючих оксидів. Незбалансований кристалофазовий склад таких пігментів негативно позначається на стійкості до дії високотемпературних склорозплавів, що обмежує області їх застосування.

З огляду на вище викладене, нами була вивчена можливість використання в якості комплексного компонента для отримання керамічних пігментів зі структурою діопсиду – гранульованого доменного шлаку. В основу розробки хімічного і речовинного

складів шлаковмісних керамічних пігментів покладено особливості фазового (високий вміст склофази) складу гранульованого доменного шлаку, що дозволяє інтенсифікувати протікання реакцій у твердій фазі з формуванням заданих кристалічних фаз в кінцевому продукті термічної обробки.

Мета роботи. Розробка складів і встановлення технологічних параметрів одержання низькотемпературних кобальтовмісних пігментів зі структурою діопсиду на базі гранульованого доменного шлаку.

Методика проведення експерименту. Пігментні шихти готували методом спільного мокрого помелу вихідних сировинних компонентів. Тривалість помелу в планетарному халцедоновому млині становила 10–15 хв. Вологість приготовлених суспензій – 30–35%. Висушені до залишкової вологості 1–2% пігментні шихти випалювали в електричній печі в інтервалі температур 1050–1150°C з ізотермічною витримкою протягом 1 год. Синтезовані пігменти піддавали тонкому помелу з додаванням води до вологості 30–35%. Дисперсність пігментів характеризувалася залишком на ситі з сіткою № 0056, що не перевищує 0,4%. Приготовлені пігменти висушували до вологості не більше 0,8%. Для отримання кольорових склопокриттів синтезовані керамічні пігменти вводили на помел глазурних і емалевих фрит у кількості 8 мас.ч. понад 100 мас.%. Випал глазурних покриттів здійснювали при температурі 1100°C, а емалевих – при 860°C.

В роботі з метою оцінки ймовірності утворення діопсидової фази при випалі шлаковмісних пігментів проводили термодинамічні розрахунки. Кристалофазовий склад керамічних пігментів вивчали за допомогою рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3,0 в Cu-K_α випромінюванні.

© О.В. Зайчук, О.А. Амеліна, О.В. Швидка, 2016

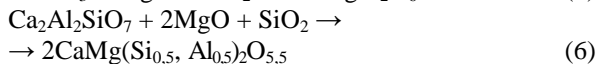
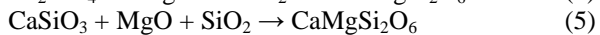
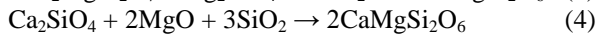
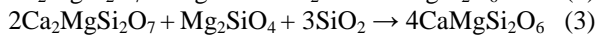
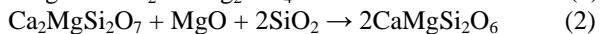
Спектральні характеристики поглинання пігментів в ІЧ-області вивчали за допомогою інфрачервоного Фур'є спектрометра Nicolet IS 10.

Колірні характеристики розроблених пігментів і склопокриттів з їх введенням визначали за допомогою колориметричного приладу КЦ-3.

Результати експерименту та їх обговорення. В роботі використовували гранульований доменний шлак Криворізького металургійного комбінату, продуктами кристалізації якого є твердий розчин між окерманітом и геленітом (меліліт), а також мета- і ортосилікати кальцію. Розрахунковий мінералогічний склад дослідного шлаку представлений нижче, моль:

$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (окерманіт) – 0,235; $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (геленіт) – 0,136; $\alpha\text{-CaSiO}_3$ (псевдволастоніт) – 0,417; $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (шеноніт) – 0,212.

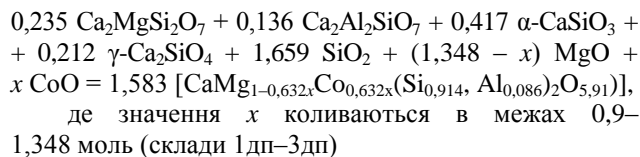
На першому етапі досліджень з метою встановлення можливості одержання діопсидових пігментів був проведений термодинамічний аналіз хімічних реакцій в системі $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в інтервалі температур 1073–1473К. Результати розрахунків для реакцій 1–6, які характеризуються найбільшими від'ємними значеннями ΔG_T^0 , надані в таблиці.



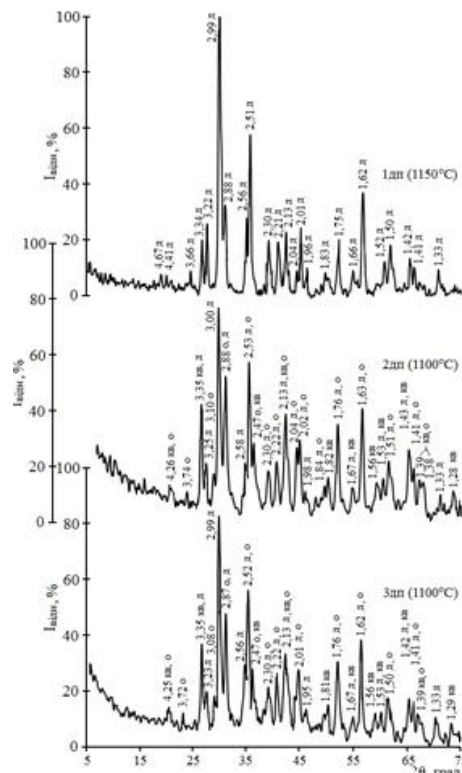
Таблиця 1 – Значення ΔG_T^0 хімічних реакцій в системі $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Номер реакції	Значення ΔG_T^0 реакцій (кДж/моль) при температурі, К				
	1073	1173	1273	1373	1473
1	-53,32	-57,33	-57,10	-56,93	-56,83
2	-58,40	-62,80	-58,72	-54,76	-50,91
3	-63,47	-68,27	-60,35	-52,59	-44,98
4	-123,49	-127,40	-123,10	-118,87	-114,68
5	-43,33	-46,00	-44,43	-42,93	-41,50
6	-175,40	-171,25	-163,12	-155,28	-147,74

Виконані термодинамічні розрахунки свідчать про високу ймовірність формування діопсиду в системі $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ за участю мінералів доменного шлаку. Це дозволяє зробити припущення, що саме діопсидова фаза буде кінцевим продуктом реакцій силікатуутворення в кобальтовмісних пігментних шихтах, одержаних на основі гранульованого доменного шлаку. Різниця полягає лише в протіканні процесів ізоморфного заміщення в структурі діопсиду частини іонів Mg^{2+} на Co^{2+} . Процес одержання кобальтовмісних пігментів з діопсидовою структурою, враховуючи кількісний мінералогічний склад доменного шлаку, ймовірно можна представити в наступному вигляді:



Аналіз отриманих даних свідчить про активне формування діопсидової фази у складі дослідних пігментів в температурному інтервалі 1100–1150°C, що підтверджується результатами рентгенофазових (рис. 1) та ІЧ-спектроскопічних (рис. 2) досліджень.



д – твердий розчин на основі діопсиду, о – окерманіт, кв – β-кварц

Рис. 1. – Рентгенограми дослідних кобальтовмісних пігментів 1дп–3дп

При цьому відмічається деформація діопсидового ланцюжка внаслідок збільшення числа кремнієкисневих тетраєдрів у періоді його повторюваності з двох до трьох при ізоморфному заміщенні іонів Si^{4+} на Al^{3+} , а іонів Mg^{2+} на Co^{2+} , про що свідчить прояв третьої смуги поглинання в діапазоні 550–700 cm^{-1} (рис. 2), який відповідає симетричним коливанням Si–O–Si в ланцюжку [5, 6]. Результатом утворення кобальтовмісного твердого розчину на основі діопсиду є формування бузково-рожевого забарвлення для синтезованого пігменту 1дп (значення λ знаходиться в пурпурній області спектра і становить 520 нм). Такий пігмент забезпечує формування бездефектного склошару бузково-фіолетового забарвлення, однак його інтенсивність недостатня через невисокий вміст CoO (18,1 мас.%) в пігменті. В той же час, мінералогічний склад пігментів (2дп і 3дп), які містять більшу кількість CoO (відповідно 22,2 і 26,1 мас.%), поряд з діопсидовою

цинку і стронцію – при 1100°C. Склопокриття з введенням таких пігментів характеризуються високими якісними показниками, а інтенсивність їх бузково-фіолетового забарвлення ($\lambda = 415\text{--}445$ нм, $P = 3\text{--}4\%$) істотно зростає (КДВ знижується до 4,2–4,8%) у порівнянні зі склопокриттями, які містили базовий пігмент 2дп (КДВ = 6,4%), при меншій концентрації вартісного оксиду кобальту.

Список літератури

1. Годовиков А. А. *Минералогия* / А. А. Годовиков. – М.: Наука, 1975. – 519 с.
2. Погребенков В. М. Керамические пигменты со структурами диопсида и анортита на основе wollastonita / В. М. Погребенков, М. Б. Седельникова, В. И. Верещагин // *Стекло и керамика*. – 1999. – № 2. – С. 18–20.
3. Седельникова М. Б. Влияние минерализующих добавок на процесс синтеза керамических пигментов на основе природного wollastonita / М. Б. Седельникова, В. М. Погребенков // *Стекло и керамика*. – 2006. – № 1. – С. 21–24.
4. Погребенков В. М. Получение керамических пигментов с диопсидовой структурой из талька / В. М. Погребенков, М. Б. Седельникова, В. И. Верещагин // *Стекло и керамика*. – 1998. – № 5. – С. 16–18.
5. Седельникова М. Б. Закономерности изменения пределов растворимости хромофоров в силикатных структурах керамических пигментов / М. Б. Седельникова // *Известия Томского политехнического университета*. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 81–86.
6. Keiichi O. Analysis of the infrared absorption spectrum of diopside / O. Keiichi // *The American mineralogist*. – 1971. – Vol. 56. – P. 1607–1612.
7. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов / И. И. Плюснина. – М.: Изд.-во МГУ, 1967. – 187 с.
8. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов / А. Н. Лазарев. – Л.: Наука, 1968. – 123 с.

References (transliterated)

1. Godovikov A.A. *Mineralogiya* [Mineralogy]. Moscow ,Science, 1975. 519 p.
2. Pogrebenkov V.M., Sidelnikova M.B., Vereshchagin V.I. *Keramicheskie pigmenty so strukturami diopsida i anortita na osnove wollastonita* [The ceramic pigments with the structures of the diopside and anorthite based on wollastonite] *Steklo i keramika*. 1999. no. 2. , pp. 18–20.
3. Pogrebenkov V.M., Sidelnikova M.B. *Vliyanie mineraliziruyuschih dobavok na protsess sinteza keramicheskikh pigmentov na osnove prirodnoho wollastonita* [Influence of mineralizing additives on the ceramic pigments synthesis process based on natural wollastonite] *Steklo i keramika*. 2006. no 1. pp. 21–24.
4. Pogrebenkov V.M., Sidelnikova M.B., Vereshchagin V.I. *Poluchenie keramicheskikh pigmentov s diopsidovoy strukturoy iz talka* [Production of ceramic pigments with the diopside structure of talc] *Steklo i keramika*, 1998. no 5, pp. 16–18.
5. Sidelnikova M.B. *Zakonomernosti izmeneniya predelov rastvorimosti hromoforov v silikatnykh strukturah keramicheskikh pigmentov* [Laws of change of solubility limits in silicate structures of the chromophores ceramic pigments] *News of the Tomsk Polytechnic University*, 2010, Vol. 317, no. 3, pp. 81–86.
6. Keiichi O. *Analiz IK-spektra pogloscheniya diopsida* [Analysis of the infrared absorption spectrum of diopside] *The American mineralogist*, 1971, Vol. 56., pp. 1607–1612.
7. Plyusnina I.I. *Infrakrasnye spektryi silikatov* [Infrared spectra of silicates] Moscow, Izd. of Moscow State University, 1967, p. 187.
8. Lazarev A.N. *Vibrational spectra and structure of silicates* [Vibrational spectra and structure of silicates] Leningrad, Science, 1968, p. 123.

Надійшла (received) 13.07.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Бузкові керамічні пігменти на базі гранульованого доменного шлаку / О.В. Зайчук, О.А. Амеліна, О.В. Швидка // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 76-80. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

Сиреневые керамические пигменты на базе гранулированного доменного шлака / А.В. Зайчук, А.А. Амелина, О.В. Швидка // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 76-80. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

Lilac ceramic pigments based on granulated blast furnace slag / A.V. Zaychuk, A.A. Amelina, O.V. Shvydka // *Bulletin of NTU “KhPI”*. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.76-80. – Bibliogr.: 8. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Зайчук Олександр Вікторович – доктор технічних наук, доцент, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», декан факультету обладнання і технології скла, кераміки, будівельних матеріалів та харчових виробництв; тел.: +38(0562)473697; e-mail: zaychuk_av@ukr.net

Зайчук Олександр Вікторович – доктор технических наук, доцент, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», декан факультета оборудования и технологии стекла, керамики, строительных материалов и пищевых производств; тел.: +38(0562)473697; e-mail: zaychuk_av@ukr.net

Zaychuk Olexander Viktorovich – Doctor of Technical Sciences, Associate professor, State Higher Educational Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dean of the Faculty of the equipment and technology of glass, ceramics, building materials and food industries; tel.: +38(0562)473697; e-mail: zaychuk_av@ukr.net

Амеліна Олександра Андріївна – кандидат технічних наук, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», науковий співробітник кафедри хімічної технології кераміки та скла; тел.: +38(0562)473896; e-mail: amelinaalex@mail.ru

Амелина Александра Андреевна – кандидат технических наук, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», научный сотрудник кафедры химической технологии керамики и стекла; тел.: +38(0562)473896; e-mail: amelinaalex@mail.ru

Amelina Olexandra Andrievna – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), State Higher Educational Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, research assistant at the Department of the Ceramics and Glass Technology; tel.: +38(0562)473896; e-mail: amelinaalex@mail.ru

Швидка Оксана Вікторівна – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», студентка; тел.: +38(098)4580712

Швидка Оксана Викторовна – Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», студентка; тел.: +38(098)4580712

Shvydka Oksana Viktorivna – State Higher Educational Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, student; tel.: +38(098)4580712