

Особливості процесів синтезу і характеристики силікатно-шпінельних керамічних пігментів при введенні мінералізаторів

О. В. Зайчук, О. А. Амеліна, О. С. Хоменко, Н. М. Срібняк, Л. А. Циганенко, О. С. Савченко, О. І. Теліченко

Синтез керамічних пігментів традиційно здійснюється при високій температурі (не нижче 1200 °С). Для її зниження використовують мінералізуючі добавки, які мають різний механізм дії на вихідні компоненти пігментних шихт. Ефективність дії мінералізаторів визначається їх природою, вмістом, ступенем диспергування в реагенті, який активується. Отже, пошук найбільш ефективних мінералізаторів при синтезі, зокрема, силікатно-шпінельних керамічних пігментів має важливе наукове і практичне значення.

Досліджено дію різних мінералізуючих добавок (B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$, Na_2O , NaF) на процеси формування кристалофазового складу шлаквмісних керамічних пігментів і зміну їх кольорних показників. Встановлена пряма залежність між температурою плавлення мінералізаторів та ефективністю їх впливу на утворення шпінельних фаз, які виступають носіями кольору в таких пігментах. Відчутний ефект від введення натрію фториду, що має найвищу температуру плавлення серед дослідних добавок, досягається в результаті випалу пігментів при температурі не нижче 1150 °С. Дія натрію оксиду ефективна починаючи з температури 1100 °С. Найбільш доцільно застосовувати борвмісні сполуки. Їх введення дозволяє знизити температуру випалу шлаквмісних пігментів до 1050 °С при повному зв'язуванні вихідних компонентів в шпінельні тверді розчини. Синтезовані при цьому керамічні пігменти забезпечують формування глазурних покриттів, які за якісними показниками не поступаються покриттям, отриманим з додаванням високотемпературних пігментів (температура випалу 1200–1250 °С). На утворення силікатних фаз (діоксиду і воластоніту), які не є носіями кольору в дослідних пігментах, ефективну мінералізуючу дію чинять добавки NaF і B_2O_3 .

Ключові слова: керамічні пігменти, мінералізатори, випал, кристалофазовий склад, кольорні показники, глазурні покриття

1. Вступ

Керамічні пігменти є найбільш розповсюдженими і ефективними барвниками при отриманні глазурованих керамічних, емальованих металевих і скловиробів. Основою структури керамічних пігментів є стійкі забарвлені кристалічні сполуки у вигляді шпінелей, силікатів, вілемітів, твердих розчинів типу корунду, фосфатів, молібдатів, вольфраматів, ванадатів та інш. Використання пігментів пов'язано з високотемпературними процесами, тому вони повинні проявляти термічну і хімічну стабільність. Знаходячись в тонкодисперсному стані, ці барвники викликають вибіркове поглинання і розсіювання світла, завдяки чому склошар стає непрозорим і забарвленим в колір, що доповнює поглинений [1].

Керамічні пігменти переважно отримують методом твердофазного синтезу при високих температурах з хімічно чистих реагентів. Тому основними тенденціями в розвитку виробництва керамічних пігментів є розширення бази сировинних матеріалів і зниження температури їх синтезу. На сьогоднішній день накопичений істотний науковий і практичний досвід отримання керамічних пігментів з застосуванням широкого спектру техногенної сировини [2–4]. Використання техногенної сировини, яка містить структуроутворюючі і забарвлюючі оксиди, для отримання пігментів дозволить зменшити витрати на їх виробництво, частково забезпечити утилізацію промислових відходів. При цьому якісні показники отриманих барвників часто не поступаються, а іноді і перевершують якість матеріалів, синтезованих з традиційних технічно чистих та природних сировинних компонентів. В той же час температура випалу таких пігментів залишається досить високою і знаходиться в інтервалі 1200–1300 °C [5–7].

В інтенсифікації твердофазних реакцій синтезу керамічних пігментів велика роль належить мінералізаторам. Ефективність дії мінералізаторів визначається їх природою, вмістом, ступенем диспергування в реагенті, який активується. Тому актуальними є дослідження, спрямовані на вивчення порівняльної дії різних мінералізаторів на процеси синтезу керамічних пігментів, зокрема силікатно-шпінельних. Шпінельні і силікатні пігменти є найбільш поширеними серед наявного різноманіття керамічних барвників.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Для зниження температури синтезу керамічних пігментів використовують різні мінералізуючі добавки. Мінералізатори при знижених температурах здатні утворювати рідку фазу (розплав), яка істотно впливає на кристалічну решітку вихідних сировинних матеріалів. При цьому відбувається зменшення міцності кристалічної решітки і переведення її в активний стан, а також збільшення поверхні зіткнення між частками реагентів, швидкості дифузії і всього процесу в цілому [1].

В якості мінералізаторів в технології пігментів застосовують широкий спектр сполук.

За даними авторів [8, 9] введення оксиду бору в систему приводить до появи розплаву при відносно низькій температурі, сприяє переведенню кристалічної структури в активний стан, не руйнуючи її.

При використанні B_2O_3 також можуть посилюватись хромофорні властивості керамічних пігментів. Причому для ефективного протікання твердофазних реакцій кількість рідкої фази в системі, по можливості, повинна бути невеликою, тому що її надлишок може негативно позначатися на хромофорних властивостях керамічних пігментів і викликає їх сильне спікання. У той же час, недостатній вміст рідкої фази обумовлює погане змочування твердих часток і подальше їх зрощування, що призводить до уповільнення швидкості реакції в твердій фазі [10, 11].

Посилення чистоти і інтенсивності зеленого забарвлення уваровітових пігментів шляхом еквімолекулярної заміни вільного кремній діоксиду в їх складі на фосфору(V) оксид було встановлено в роботі [12]. При цьому відмічається впровадження P_2O_5 в структуру мінералу уваровіту у вигляді тетраедрів $[PO_4]^{3-}$

і зниження температури випалу до 1100–1150 °С. В той же час, відчутний ефект досягається при введенні значної кількості P_2O_5 (більше 7 мас. %).

Суттєвий вплив на стійкість кристалічної решітки пігментів чинять сполуки фтору і лужних металів.

На думку авторів [13, 14], мінералізуюча дія фтор-іонів, зокрема на силікатні пігменти, пояснюється тим, що вони підвищують реакційну здатність кристалічної решітки матеріалу за рахунок послаблення кремнекисневого каркасу. Це обумовлює можливість дифузійних процесів в області знижених температур 1100–1150 °С.

До ефективних модифікаторів структури пігментів також відносять добавки оксидів лужних металів.

В роботі [15] золь-гель методом був синтезований пігмент зі структурою олівіну (Co_2SiO_4). Проте, незважаючи на присутність мінералізаторів ($NaCl$ і KCl) температура синтезу пігменту залишалась високою і становила 1200 °С.

Авторами [16] показано, що $LiCl$ сприяє переходу тетрагональної форми $Nd_2Si_2O_7$ в моноклінну при порівняно низькій температурі термообробки пігментів (1100 °С), покращуючи колірні показники. Разом з тим може знижувати їх температурну стійкість.

Таким чином, вибір мінералізатора має вирішальне значення для активації твердофазних реакцій в процесі синтезу керамічних пігментів. В той же час, недостатня вивченість порівняльного впливу окремих мінералізуючих добавок на характеристики керамічних пігментів, зокрема шпінельних і силікатних, обумовлює необхідність проведення досліджень в цьому напрямку.

3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є визначення особливості протікання процесів мінералоутворення і зміни колірних показників силікатно-шпінельних керамічних пігментів при введенні добавок мінералізаторів. Це дозволить підібрати найбільш ефективні мінералізуючі добавки, тим самим суттєво знижуючи температуру випалу пігментів даного типу.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- визначити вплив природи і вмісту добавок мінералізаторів на колірні показники шлаквмісних силікатно-шпінельних пігментів і склопокриттів з їх введенням;
- встановити особливості формування кристалофазового складу дослідних пігментів у взаємозв'язку з основними технологічними факторами їх виготовлення.

4. Матеріали та методи досліджень керамічних пігментів з добавками мінералізаторів

Для отримання дослідних пігментів в якості основного компонента використовували відвальний мартенівський шлак одного з металургійних підприємств м. Дніпро (Україна), який попередньо піддавався магнітному збагаченню і усередненню. Для отримання коричневого кольору додатково вводили оксиди хрому і нікелю, а чорного кольору – оксиди хрому і кобальту в загальній кількості до 23 мас. %.

Склади шлаквмісних пігментів були розроблені авторами в попередніх дослідженнях [17, 18] і забезпечують отримання якісних склопокриттів.

В якості добавок мінералізаторів на помел пігментних шихт вводили ортоборатну кислоту (H_3BO_3), натрію тетраборат, гідрат ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), натрію карбонат (Na_2CO_3), натрію фторид (NaF). Їх кількість становила 2,0 і 4,0 мас. ч. в перерахунку відповідно на B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2O і NaF .

Пігментні шихти готували методом спільного мокрого помелу вихідних сировинних компонентів. Вологість приготовлених суспензій становила 35 %. Висушені до залишкової вологості 1 % пігментні шихти випалювали в електричній печі в температурному інтервалі 1050–1150 °С з витримкою протягом 1 год. Готові пігменти піддавали тонкому помелу з додаванням води до вологості 35 %. Дисперсність пігментів характеризувалась залишком на контрольному ситі № 0056, який не повинен перевищувати 0,4 %. Приготовлені пігменти висушували до вологості не більше 0,8 %. Для отримання кольорових склопокриттів синтезовані пігменти вводили на помел прозорої фритованої глазурі, призначеної для нанесення на керамічну плитку, в кількості 8 мас. %. Випал глазурних покриттів проводили при температурі 1100 °С.

Колірні показники розроблених пігментів і склопокриттів з їх введенням вивчали на колориметричному приладі КЦ-3. Для коричневих пігментів серії 1.2д визначали колірні показники (колірний тон (домінуючу довжину хвилі – λ), чистоту кольору – Р, світлоту – L). Для чорних пігментів серії 8д визначали лише показник світлоти, який в даному випадку характеризує ступінь чорноти тіла. Кристалофазовий склад пігментів визначали за допомогою рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3,0 в $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні.

5. Результати досліджень керамічних пігментів з добавками мінералізаторів

5. 1. Результати досліджень колірних показників шлаквмісних пігментів

В якості об'єктів досліджень використовували керамічні пігменти, синтезовані в системі мартенівський шлак – Cr_2O_3 – NiO (темно-коричневий 1.2д) [17] та мартенівський шлак – Cr_2O_3 – CoO (чорний 8д) [18]. Найбільш раціональним для випалу таких пігментів є температурний інтервал 1200–1250 °С, що забезпечує формування заданого мінералогічного складу у поєднанні з стабільними колірними показниками.

Для отримання шлаквмісних пігментів при зниженій температурі необхідно привести їх кристалічну решітку в більш активний стан шляхом додаткового введення до їх складу мінералізаторів. Були вивчені різні добавки, які містили оксид бору, лужний оксид Na_2O і фтор-іони. Їх характеристика наведена в табл. 1.

Мінералізатори вводили на помел шихт дослідних пігментів. Синтез отриманих композицій проводили в температурному інтервалі 1050–1150 °С.

Залежність колірних показників пігментів від природи та кількості мінералізаторів, що вводяться, при різних температурах випалу представлені у вигляді графічних залежностей на рис. 1–3. Для чорних пігментів серії 8д визначали лише показник

Таблиця 1

Характеристика мінералізаторів [19]

Хімічна формула з'єднання	Назва з'єднання	Колір і кристалічна форма	Температура, °С		Розчинність у воді, г/100 см ³	
			плав-лення	кипін-ня	при 20 °С	при 100 °С
H_3BO_3	Ортоборатна кислота	безбарвна гекс. чи трикл.	185 розкл.	–	2,7 ⁰	39
B_2O_3	Оксид бору	безбарвна куб. чи гекс.	450	>1700	1,1 ⁰	15,7
B_2O_3	Оксид бору	скловидна	577	–	сл. р.	р.
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$	Натрію тетраборат, гідрат	безбарвна монокл.	75	– 10H ₂ O > 200	2,12 ⁰	22,0 ⁵⁰
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Натрію тетраборат	безбарвна крист.	742	1575 розкл.	1,11 ⁰	52,5
Na_2CO_3	Натрію карбонат	білий, крист.	854	розкл.	21,5	р.
NaF	Натрію фторид	безбарвна куб.	1040	1705	4,28	4,96 ⁹⁴

Примітка: р. – розчиняється; сл. р. – слабо розчиняється; розкл. – розкладається; гекс. – гексагональна; трикл. – триклинна; куб. – кубічна; монокл. – моноклінна; крист. – кристалічний

В результаті проведених досліджень встановлено, що натрію фторид чинить ефективну мінералізуючу дію на компоненти дослідних пігментних шихт лише при температурі випалу 1150 °С. Цей факт підтверджується візуальною оцінкою кольору отриманих пігментів, а також значеннями їх колірних показників. Колір пігменту 1.2д при підвищенні температури його синтезу з 1100 до 1150 °С змінюється з коричневого на темно-коричневий. Значення домінуючої довжини хвилі при цьому зміщуються з помаранчевої (595–612 нм) в червону (620–645 нм) область спектру. Показник світлоти *L* падає в цілому з 13,0–14,9 % до 11,8–12,8 %. Чистота кольору також зменшується (від 7–15 до 5–7 %).

Для пігменту 8д колір змінюється з темно-сірого на чорний. Показник *L* при цьому знижується з 10,3–11,6 % до 9,7–10,2 %.

Пігменти, синтезовані при температурі 1150 °С з додаванням Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а особливо H_3BO_3 , знаходились у вигляді спеків, які складно подрібнювались. Їх не використовували для визначення колірних показників.

З підвищенням температури випалу пігментів, які містили в якості мінералізуючої добавки оксид натрію, до 1100 °С і збільшенням концентрації Na_2O до 4 мас. ч. формується темно-коричнєве і чорне забарвлення композицій серії 1.2д і 8д відповідно. Як наслідок, для хромнікелевого пігменту 1.2д відмічається зміщення λ з помаранчевої (599–610 нм) у більш довгохвильову частину видимої області спектра – червону (625 нм) – рис. 1, а. Зазначене також супроводжується зниженням значень *L* від 13,2–16,1 % (рис. 2, а) до 12,5 %, а *P* від 8–

16 % до 7 % відповідно. Синтезований хромкобальтовий пігмент 8д характеризується посиленням ступеня чорноти (L падає до 10,0 %) – рис. 3, *a*.

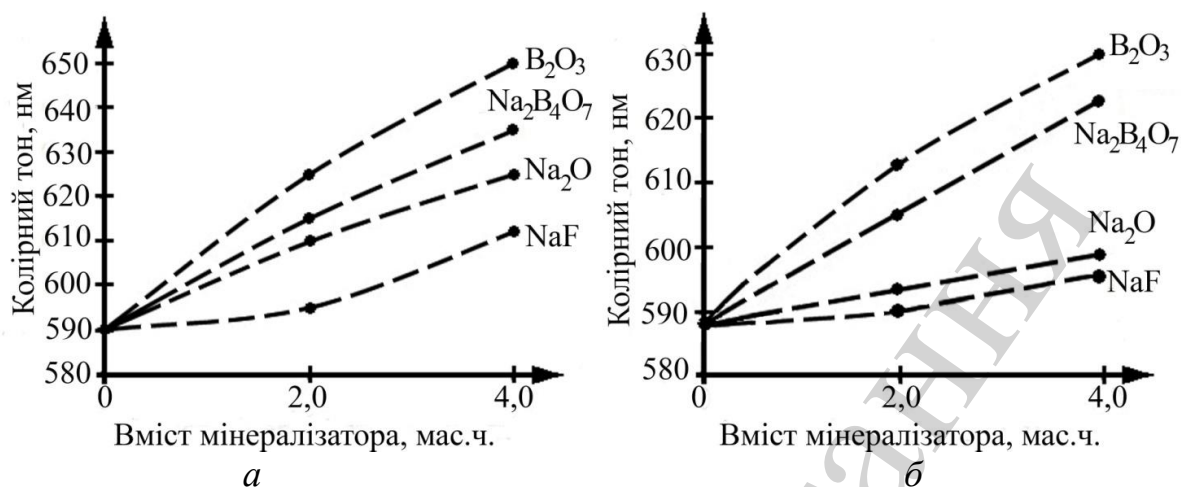


Рис. 1. Залежність колірнього тону (нм) дослідних пігментів серії 1.2д від природи і вмісту мінералізаторів, випалених при температурі: *a* – 1100 °С; *б* – 1050 °С

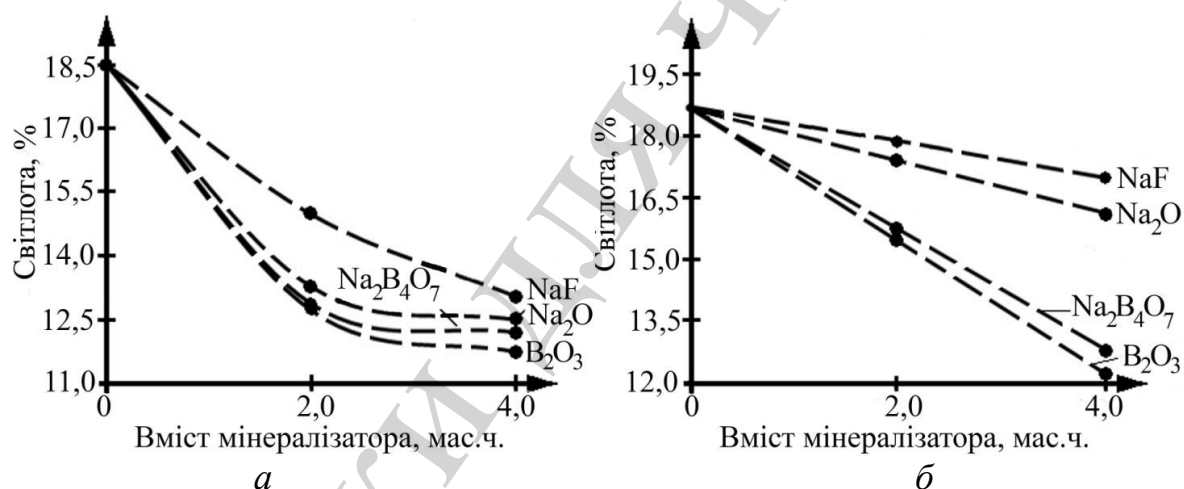


Рис. 2. Залежність світлоти (%) дослідних пігментів серії 1.2д від природи і вмісту мінералізаторів, випалених при температурі: *a* – 1100 °С; *б* – 1050 °С

Більш суттєві зміни колірних показників (колірного тону – рис. 1 і світлоти – рис. 2, 3) дослідних пігментів відбуваються при введенні борвмісних сполук (H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Це дозволяє стверджувати, що саме такі сполуки є найбільш ефективними мінералізуючими добавками в дослідних системах. Найбільш ефективними мінералізуючими добавками в дослідних системах є борвмісні сполуки. Їх введення дозволяє знизити температуру випалу шлаквмісних пігментів до 1050 °С або ж зменшити концентрацію активної речовини (B_2O_3 чи $Na_2B_4O_7$) до 2 мас.ч. при температурі синтезу 1100 °С. Такі пігменти за якісними показниками не поступаються пігментам, які випалені при 1200–1250 °С. Значення колірнього тону для пігменту серії 1.2д при цьому знаходяться в межах 625–630 нм (рис. 1) і відпо-

відають червоній області спектра, світлоти – 12,2–12,7 % (рис. 2), а чистота кольору складає 7 %. Керамічний пігмент серії 8д в свою чергу після випалу в інтервалі 1050–1100 °С характеризується високим ступенем чорноти ($L=9,5\text{--}9,7\%$) – рис. 3.

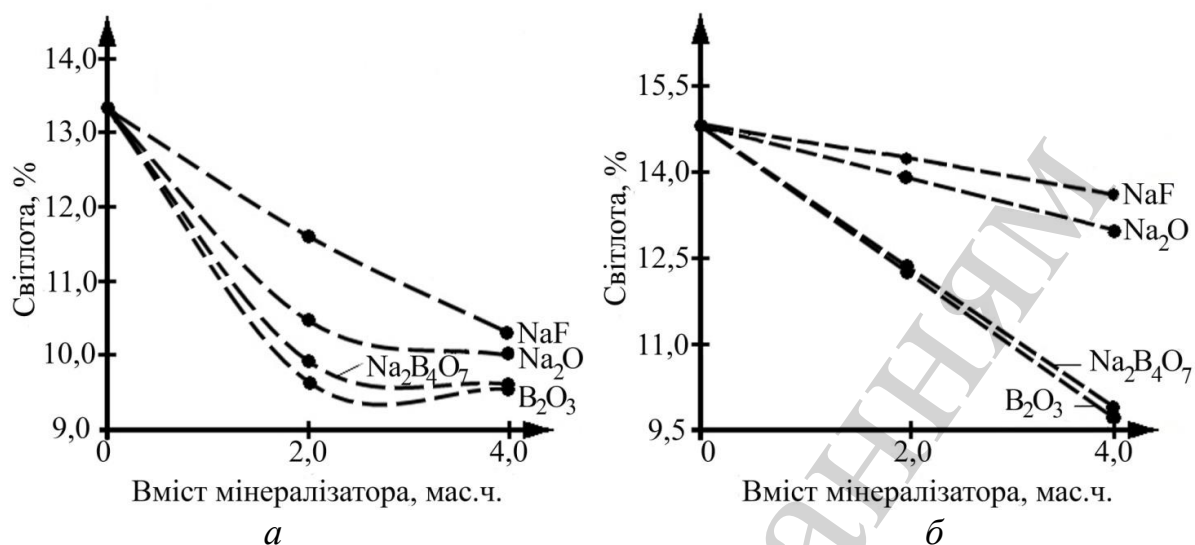


Рис. 3. Залежність світлоти (%) дослідних пігментів серії 8д, від природи і вмісту мінералізаторів, випалених при температурі: *а* – 1100 °С; *б* – 1050 °С

Пігменти з борвмісними мінералізуючими добавками вводили до складу прозорої фритованої глазурі в кількості 8 мас.ч. з подальшим випалом покриттів при максимальній температурі 1100 °С.

Залежність кольірних показників отриманих склопокриттів від кількості борвмісних добавок, що вводяться в пігменти, представлена на рис. 4 і рис. 5.

Експериментально встановлено, що динаміка зміни забарвлення керамічних пігментів, отриманих з введенням в якості мінералізаторів борвмісних сполук, і пігментвмісних глазурних покриттів є аналогічною. А саме, введення таких пігментів на помел базової фритованої глазурі викликає значне посилення інтенсивності коричневого і чорного забарвлення склошару. Причому найбільш істотна інтенсифікація забарвлення має місце в разі застосування дослідних пігментів, синтезованих з використанням B_2O_3 , який вводиться борною кислотою. Причому найбільш істотна інтенсифікація забарвлення має місце в разі застосування дослідних пігментів, синтезованих з використанням борної кислоти.

Склошар, що містить пігмент 1.2д, при цьому характеризується посиленням коричневого забарвлення. Це підтверджується зміщенням значень λ з помаранчевої (602–605 нм) в більш довгохвильову частину спектру – червону (630–637 нм) рис. 4, б. Чорний колір глазурних покриттів із введенням пігменту 8д, синтезованого з додаванням борвмісних сполук, також значно посилюється. При цьому відбувається падіння значень показника світлоти з 5,2–5,6 % (для склошару, що містить дослідний пігмент без мінералізатора) до 3,8–3,9 і 3,9–4,1 % (при введенні пігменту, отриманого із використанням у якості мінералізуючої добавки B_2O_3 і $Na_2B_4O_7$) – рис. 5.

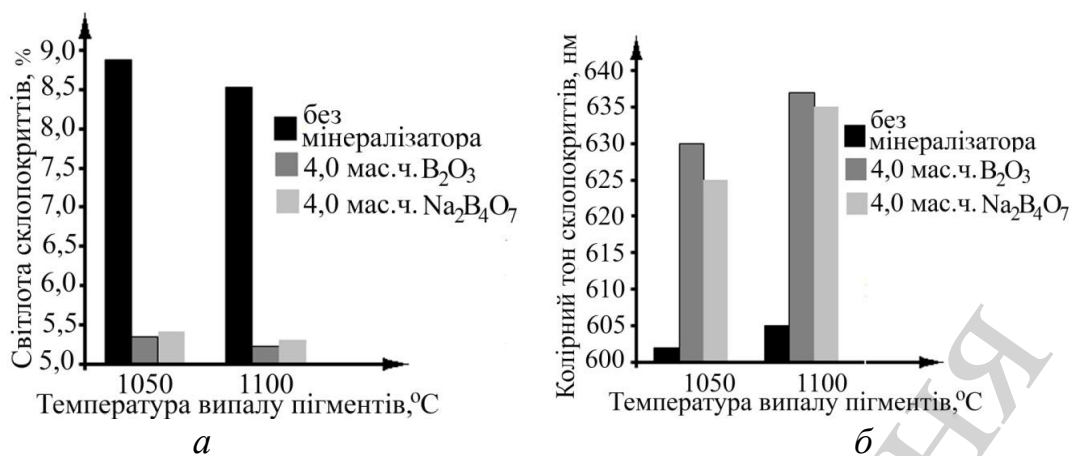


Рис. 4. Залежність колірних показників склопокриттів від виду мінералізаторів і температури випалу керамічних пігментів серії 1.2д: *a* – світлоти, %; *б* – колірного тону, нм

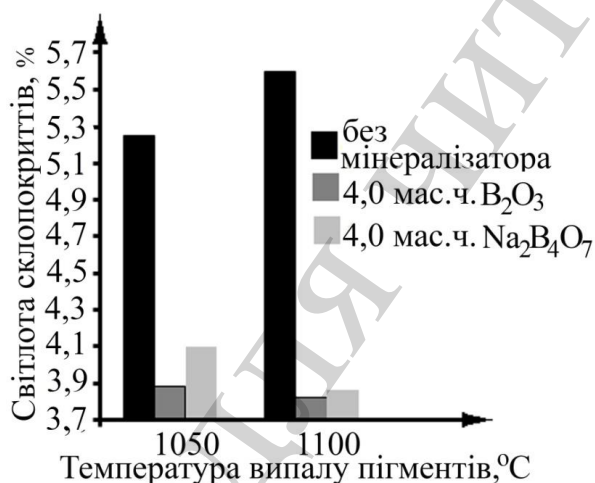


Рис. 5. Залежність світлоти (%) склопокриттів від виду мінералізаторів і температури випалу керамічних пігментів серії 8д

5. 2. Результати досліджень мінералогічного складу шлаквмісних пігментів

Для аналізу мінералізуючої дії B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$, Na_2O і NaF порівнювали абсолютні інтенсивності основних дифракційних максимумів, які характерні для шпінелей і основної силікатної фази (діопсиду) – рис. 6.

Результати проведеного рентгенофазового аналізу керамічних пігментів добре узгоджується з дослідженнями їх колірних показників.

Динаміка зміни інтенсивності дифракційного максимуму $d=2,50 \text{ \AA}$ свідчить про те, що в реакціях утворення шпінельного твердого розчину найбільш ефективну мінералізуючу дію чинять добавки борвмісних сполук, які є найбільш легкоплавкими (табл. 1).

Як наслідок, при низькій температурі 1050 °C відбувається повне зв'язування вихідних компонентів пігментних шихт в шпінельні фази, які виступають в якості носіїв кольору. В темно-коричневому пігменті 1.2д це твер-

дий розчин між феритами і хромітами нікелю і магнію з характерними для них лініями ($d=4,82$; $2,93$; $2,50$; $2,08$; $1,60$; $1,47$ Å) – рис. 7.

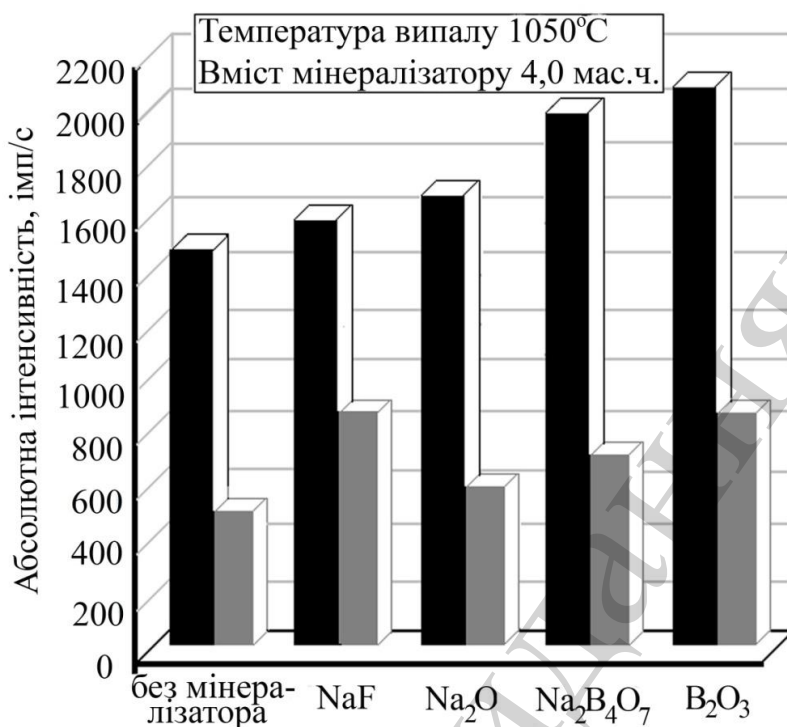
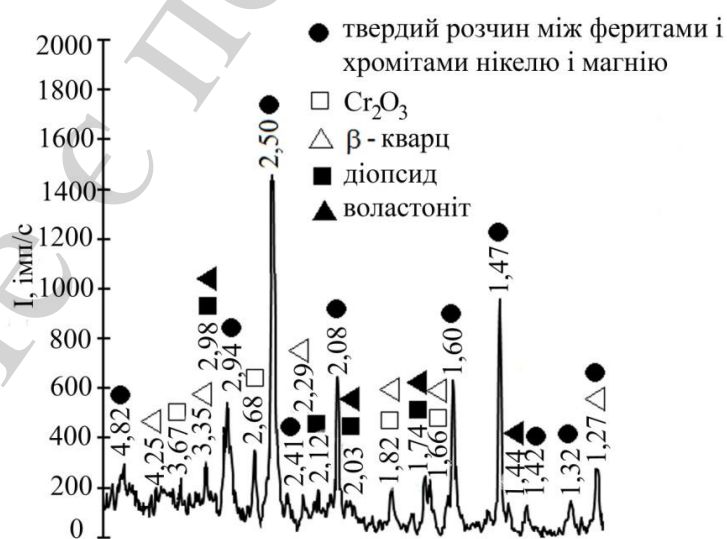


Рис. 6. Діаграма зміни інтенсивності основного дифракційного максимуму пігменту 1.2д: ■ – шпінельного твердого розчину між феритами і хромітами нікелю і магнію ($d=2,50$ Å); ▒ – діопсиду ($d=2,98$ Å)

В хромкобальтовому пігменті 8д чорне забарвлення обумовлене утворенням шпінелей (MgFe_2O_4 , CoFe_2O_4 і CoCr_2O_4), які внаслідок близькості їх структури також дають твердий розчин заміщення (рис. 8).



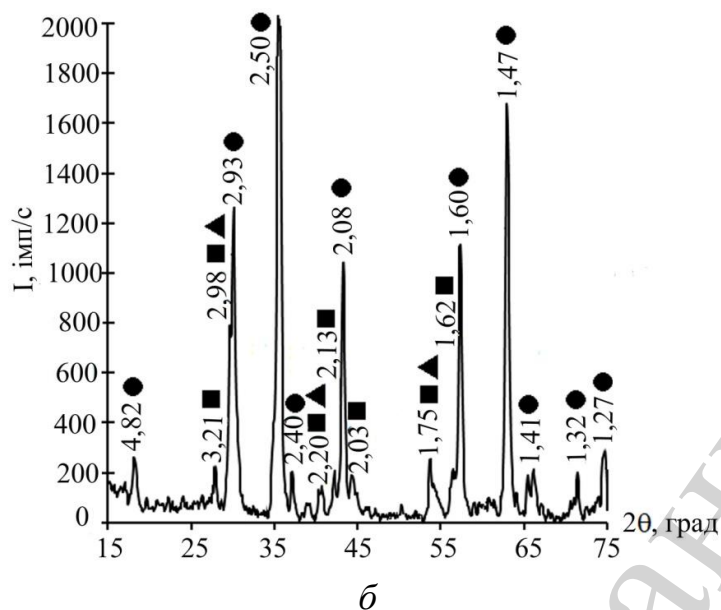
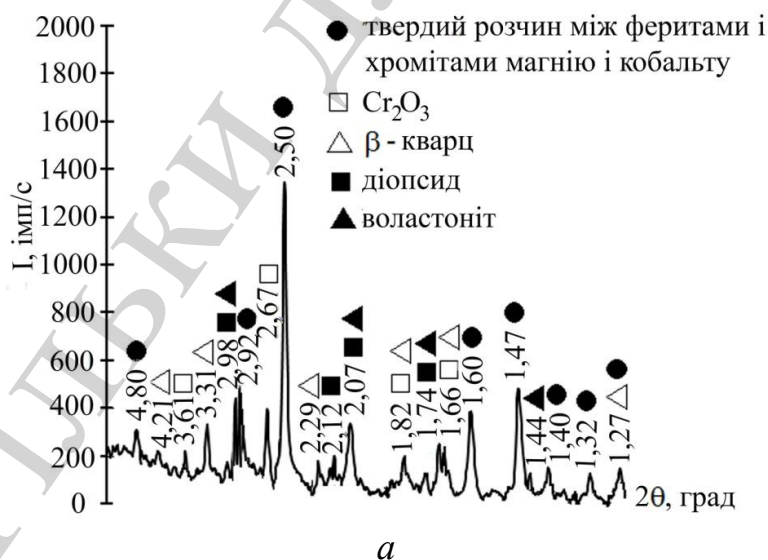


Рис. 7. Дифрактограми керамічних пігментів серії 1.2д, випалених при температурі 1050 °С: *a* – без добавки мінералізатору; *б* – з додаванням 4,0 мас.ч. V_2O_5

В присутності V_2O_5 при температурі 1050 °С поряд з сполуками-хромофорами повністю завершується формування силікатів у вигляді діопсиду ($d=3,20$; 2,98; 2,13; 2,03 Å) і воластоніту ($d=2,98$; 2,20; 1,73 Å) рис. 7, 8.

Більш слабку дію у порівнянні з борвмісними сполуками мають NaF і Na_2O . В той же час в реакціях утворення силікатної фази (діопсиду) добавка NaF наряду з V_2O_5 є найбільш активною (рис. 6).



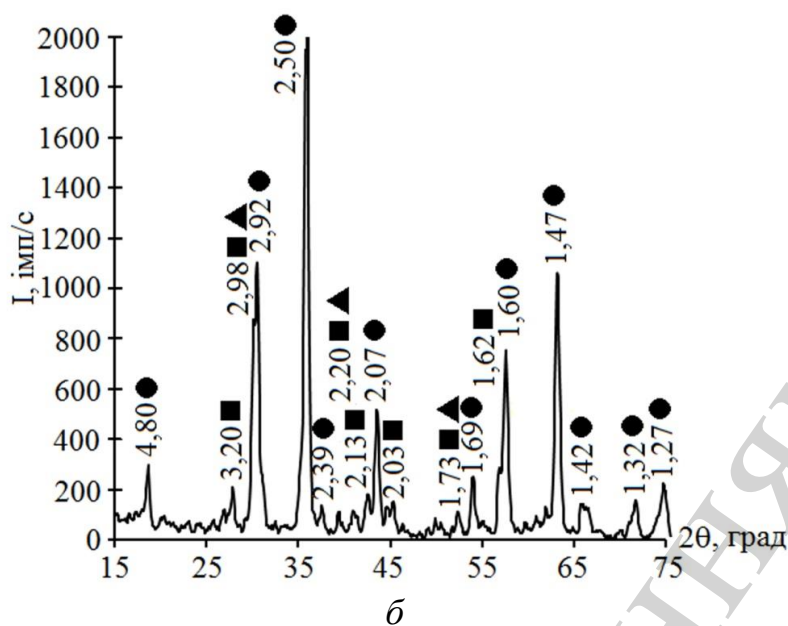


Рис. 8. Дифрактограми керамічних пігментів серії 8д, випалених при температурі 1050 °С: *a* – без добавки мінералізатору, *б* – з додаванням 4,0 мас. ч. B_2O_3

6. Обговорення результатів дослідження впливу мінералізаторів на процеси синтезу і колірні показники шлаквмісних пігментів

В ході досліджень встановлено, що колірні показники дослідних керамічних пігментів, їх якісний і кількісний кристалофазовий склад, визначаються природою і вмістом мінералізуючих добавок. Причому має місце пряма залежність між температурою плавлення мінералізаторів та їх впливом на процеси, які обумовлюють формування заданих шпінельних фаз в складі дослідних композицій.

Так, відчутний ефект від введення натрію фториду, що має найбільшу температуру плавлення (1040 °С, табл. 1), досягається лише в результаті випалу пігментних шихт при температурі не нижче 1150 °С. Це визначає недоцільність його використання як добавки, що інтенсифікує протікання твердофазних реакцій у зазначеній системі, де основними є шпінельні фази.

Використання в якості мінералізатора оксиду натрію, введеного за допомогою його вуглекислої солі, доцільно в кількості 4 мас. ч. і при температурі випалу пігментів не нижче 1100 °С.

Найбільш ефективну дію на процеси мінералоутворення в дослідних пігментах мають добавки борвмісних сполук, внаслідок їх високої легкоплавкості (табл. 1). В результаті цього інтенсифікуються реакції синтезу за участю рідкої фази. Причому, дія оксиду бору, введеного за допомогою ортоборатної кислоти, в цьому випадку проявляється сильніше в порівнянні з тетраборатом натрію.

Механізм впливу сполук, які містять оксид бору, по-перше, полягає в утворенні рідкої фази (розплаву) при порівняно низьких температурах. Крім того, B_2O_3 діє на кристалічну решітку компонентів пігментних шихт, приводячи її в активний стан без руйнування. Причина цього явища криється в тому, що іон бору B^{3+} має великий заряд і малий іонний радіус (0,02 нм). У зв'язку з цим у іона бору сильніше виражена здатність до поляризації (деформації) в порівнянні з однозарядними

іонами лужних металів і він значно впливає на зниження стійкості кристалічної решітки [1]. Крім того відомо, що оксид бору позитивно впливає і на хромофорні властивості самих пігментів. В ролі основних хромофорів в дослідному темно-коричневому пігменті виступають іони перехідних металів Ni^{2+} , Cr^{3+} і Fe^{3+} . Вони мають не повністю завершену електронну оболонку і володіють високою поляризаційною здатністю. Їх забарвлення змінюється в залежності від здатності до поляризації іона, зокрема кисню, що входить в комплекси іонів перехідних металів. У присутності іонів B^{3+} зростає здатність до поляризації аніону кисню в таких комплексах, завдяки чому відбувається посилення поглинання світла у видимій області спектру і як наслідок забарвлення керамічних пігментів.

В цілому ж, з аналізу отриманих експериментальних даних випливає, що введені мінералізатори, за своєю дією на посилення забарвлення і інтенсифікацію реакцій шпінелеутворення дослідних керамічних пігментів можна розмістити в такій послідовності:



Дія мінералізаторів, які розглядались, на утворення силікатних фаз відрізняється від наведеного вище ряду. Ефективність добавок NaF і B_2O_3 в цьому випадку є практично рівноцінною.

Присутність флуор-іонів, як свідчать літературні дані [13, 14], підвищує реакційну здатність кристалічної решітки матеріалу за рахунок послаблення кремнекисневого каркасу, що обумовлює протікання дифузійних процесів в області знижених температур.

Таким чином, встановлені закономірності зміни кристалофазового складу і колірних показників силікатно-шпінельних керамічних пігментів в залежності від природи мінералізаторів дозволили рекомендувати найбільш ефективні з них. Це обумовлює можливість суттєвого зниження температури випалу таких пігментів (до 1050°C). В той же час, використання отриманих закономірностей обмежене шпінельними і силікатними пігментами. Тому в подальшому доцільно розглянути порівняльну дію різних мінералізаторів на процеси синтезу керамічних пігментів зі структурою інших типів.

7. Висновки

1. Проведеними дослідженнями визначені особливості зміни колірних показників силікатно-шпінельних керамічних пігментів, які отримані на основі мартенівського шлаку, в залежності від вмісту і природи добавок мінералізаторів. Встановлено, що відчутний ефект від введення натрію флуориду, що має найвищу температуру плавлення серед дослідних добавок, досягається в результаті випалу пігментів при температурі не нижче 1150°C . Дія натрію оксиду ефективна починаючи з температури 1100°C . Найбільш доцільно застосовувати добавки борвмісних сполук. Їх введення дозволяє знизити температуру випалу шлаквмісних пігментів до 1050°C або ж зменшити концентрацію мінералізатора (B_2O_3) до 2 мас. ч. при температурі синтезу 1100°C . Синтезовані при цьому пігменти забезпечують формування глазурних покриттів, які за якісними

показниками не поступаються покриттям, отриманим з додаванням високотемпературних пігментів (температура випалу 1200–1250 °C).

2. Встановлена пряма залежність між температурою плавлення мінералізаторів та їх впливом на процеси, які обумовлюють формування заданих шпінельних фаз в складі дослідних композицій. Введення в якості мінералізатора V_2O_3 забезпечує повне зв'язування вихідних компонентів в шпінельні тверді розчини вже при температурі 1050 °C. В коричневих пігментах серії 1.2д це твердий розчин між феритами і хромітами нікелю і магнію. В чорних пігментах серії 8д це твердий розчин між феритами магнію і кобальту, а також кобальту хромітом. Зазначене дозволяє стверджувати про ефективність використання саме борвмісних мінералізаторів для прискорення реакцій шпінелеутворення при синтезі керамічних пігментів.

На утворення силікатних фаз (діопсиду і воластоніту), які не є носіями кольору в дослідних пігментах, ефективну мінералізуючу дію чинять добавки NaF і V_2O_3 .

Література

1. Масленникова, Г. Н., Пищ, И. В. (2009) Керамические пигменты. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 224.
2. Doynov, M., Dimitrov, T., Kozhukharov, S. (2016). Alternative technological approach for synthesis of ceramic pigments by waste materials recycling. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55 (2), 63–70. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.01.002>
3. Hajjaji, W., Costa, G., Zanelli, C., Ribeiro, M. J., Seabra, M. P., Dondi, M., Labrincha, J. A. (2012). An overview of using solid wastes for pigment industry. *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (4), 753–764. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.018>
4. Costa, G., Della, V., Ribeiro, M., Oliveira, A., Monros, G., Labrincha, J. (2008). Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials. *Dyes and Pigments*, 77 (1), 137–144. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.04.006>
5. Li, Z., Du, Y., Chen, Z., Sun, D., Zhu, C. (2015). Synthesis and characterization of cobalt doped green ceramic pigment from tannery sludge. *Ceramics International*, 41 (10), 12693–12699. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.101>
6. Prim, S. R., Folgueras, M. V., de Lima, M. A., Hotza, D. (2011). Synthesis and characterization of hematite pigment obtained from a steel waste industry. *Journal of Hazardous Materials*, 192 (3), 1307–1313. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.034>
7. Chen, Z., Du, Y., Li, Z., Sun, D., Zhu, C. (2015). Synthesis of black pigments containing chromium from leather sludge. *Ceramics International*, 41 (8), 9455–9460. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.001>
8. Chavarriaga, E. A., Jaramillo, L. J., Restrepo, O. J. (2012). Ceramic Pigments with Spinel Structure Obtained by Low Temperature Methods. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, 155–162. doi: <https://doi.org/10.1002/9781118371305.ch19>

9. Minakova, N. A., Zaichuk, A. V., Belyi, Y. I. (2008). The structure of borate glass. *Glass and Ceramics*, 65 (3-4), 70–73. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-008-9017-2>
10. Yongvanich, N., Supanichwatin, K., Penglan, J., Triamnak, N. (2018). Synthesis and Characterizations of $(\text{Co}_x\text{Mg}_{2-x})\text{SiO}_4$ Forsterite Ceramic Pigments from Mirror Waste. *Materials*, 11 (7), 1210. doi: <https://doi.org/10.3390/ma11071210>
11. Zaichuk, A. V., Amelina, A. A. (2019). Blue-green spinel-type ceramic pigments prepared from the slag of aluminothermal production of ferrotitanium. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 46–54. doi: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-125-4-46-54>
12. Zaichuk, A. V., Amelina, A. A. (2017). Production of Uvarovite Ceramic Pigments Using Granulated Blast-Furnace Slag. *Glass and Ceramics*, 74 (3-4), 99–103. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-017-9937-9>
13. Gargori, C., Cerro, S., Fas, N., Llusar, M., Monrós, G. (2017). Red-brown ceramic pigments based on chromium doped ferrian armalcolite, effect of mineralizers. *Ceramics International*, 43 (7), 5490–5497. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.065>
14. Pishch, I. V., Maslennikova, G. N., Podbolotov, K. B., Karizna, Y. A., Belyakovich, I. V. (2011). Silica based pigments. *Glass and Ceramics*, 68 (3-4), 71–75. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-011-9324-x>
15. El Hadri, M., Ahamdane, H., El Idrissi Raghni, M. A. (2017). Effect of sol-gel method on colour properties of the classical cobalt olivine (Co_2SiO_4) ceramic pigment. *Bulletin of Materials Science*, 40 (2), 375–382. doi: <https://doi.org/10.1007/s12034-017-1378-0>
16. Ke, S., Wang, Y., Pan, Z. (2014). Synthesis of $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ceramic pigment with LiCl as a mineralizer and its color property. *Dyes and Pigments*, 108, 98–105. doi: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.04.031>
17. Zaichuk, A. V., Belyi, Y. I. (2012). Brown ceramic pigments based on open-hearth slag. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85 (10), 1531–1535. doi: <https://doi.org/10.1134/s1070427212100072>
18. Zaichuk, A. V., Belyi, Y. I. (2012). Black ceramic pigments based on open-hearth slag. *Glass and Ceramics*, 69 (3-4), 99–103. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-012-9423-3>
19. Лидин, Р. А., Молочко, В. А., Андреева, Л. Л. (1997). *Химические свойства неорганических веществ*. М.: Химия, 480.