

А.В. ЗАЙЧУК, канд. техн. наук, докторант,

Я.И. БЕЛЫЙ, д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ ЧЕРНО-КОРИЧНЕВОГО РЯДА НА ОСНОВЕ ШЛАКА СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В работе проведен синтез и изучены керамические пигменты коричнево-черного ряда в системе мартеновский шлак – Cr_2O_3 – NiO – CoO . Установлен кристаллофазовый состав продуктов обжига пигментных шихт и его взаимосвязь с оптико-цветовыми характеристиками. Разработанные шлак-содержащие пигменты обеспечивают высокие качественные показатели глазурных покрытий, а также широкий спектр коричневой ($\lambda = 608 - 670$ нм, КДО = 5,0 – 7,9 % и чистота цвета 2 – 22 %) и интенсивную черную (КДО = 3,9 %) окраску.

Введение. Керамические пигменты традиционно изготавливают из технически чистых сырьевых материалов при высоких температурах, что обуславливает их высокую себестоимость. Получение же пигментов на основе промышленных отходов позволяет существенно расширить сырьевую базу, а также снизить материальные и энергетические затраты при их производстве.

Цель настоящей работы – изучение возможности получения керамических пигментов черно-коричневого ряда на основе крупнотоннажных отходов мартеновского производства.

Экспериментальная часть. Для исследований был использован отвалный мартеновский шлак одного из металлургических заводов г. Запорожья, который предварительно подвергался магнитному обогащению с целью удаления крупных металлических включений и последующему усреднению.

Физико-химическими исследованиями пигментной части (фракция менее 0,25 мм) опытного мартеновского шлака установлено высокое содержание в ней соединений железа (суммарно 22,62 мас. %), а также присутствие Cr_2O_3 и MnO (1,37 и 1,19 мас. % соответственно) (табл. 1).

Причем, железо в шлаке преимущественно находится в форме магнезиоферрита (MgFe_2O_4) и магнезиовюстита (так называемой RO-фазе). Основной силикатной фазой исследуемого шлака является β -кварц, также присутствуют сравнительно небольшие количества мервинита ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) и продукта его гидратации – афвиллита ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Кроме того, по данным РФА, в опытном шлаке зафиксирован карбонат кальция (CaCO_3) в виде кальцита, который, является результатом взаимодействия остаточной свободной извести с CO_2 атмосферного воздуха.

Таблица 1 – Химический состав пигментной части мартеновского шлака*, масс. %

Обоз- наче- ние пробы	Наименование компонентов												
	SiO_2	Al_2O_3	$\text{Fe}_{\text{мет}}$	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	Cr_2O_3	CaO	MgO	MnO	Zn O	K_2O + Na_2O	П.п. п
з	31,34	5,76	0,28	17,04	5,30	0,50	1,37	13,87	10,90	1,19	0,1 5	0,30	12, 00

*Пигментную часть исследуемого шлака выделяли путем мокрого помола исходной пробы в шаровой мельнице с последующим процеживанием полученного продукта через сито № 025 и сушкой

Из литературных данных известно [1, 2], что совместное введение в составы пигментных шихт оксидов железа, хрома, никеля и кобальта является необходимым условием для получения композиций коричневой и черной цветовой гаммы, устойчивых к высоким температурам и агрессивному действию стеклорасплавов. Поэтому с целью получения керамических пигментов черно-коричневого ряда, на помол полученного порошка исследуемого отхода дополнительно вводили оксиды хрома, кобальта и никеля в количестве до 30 мас.ч. (табл. 2).

Таблица 2 – Матрица планирования эксперимента {3, 3}

Номер состава	Содержание компонентов, мас.ч.		
	Cr_2O_3	NiO	CoO
1з	30,0	–	–
2з	20,0	10,0	–
3з	10,0	20,0	–
4з	–	30,0	–
5з	–	20,0	10,0
6з	–	10,0	20,0
7з	–	–	30,0
8з	10,0	–	20,0
9з	20,0	–	10,0
10з	10,0	10,0	10,0

Обжиг полученных шихт проводили в лабораторной электропечи в атмосфере воздуха при максимальной температуре 1200 °С (выдержка в течение 1

часа). На основании данных опико-цветовых измерений были построены изолинии опико-цветовых показателей опытных пигментов в исследуемом факторном пространстве (рис. 1).

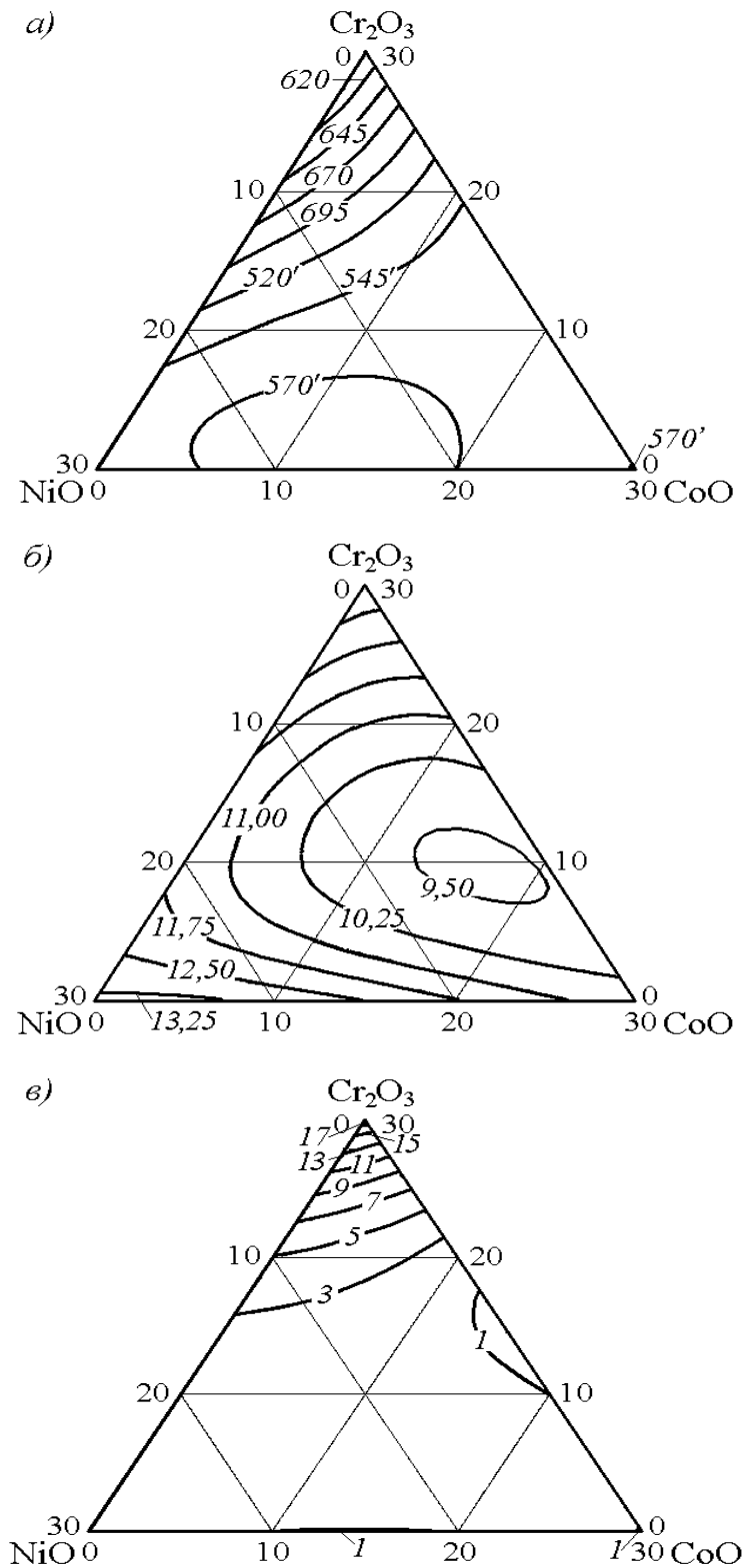


Рис. 1 – Зависимость длины волны (а), КДО (б) и чистоты цвета (в) опытных пигментов от содержания красящих оксидов в их составе

Анализ экспериментальных данных показал, что в системе запорожский мартеновский шлак – Cr_2O_3 – NiO цвет синтезированных пигментов изменяется в целом от темно-коричневого с красноватым отливом до графитового с максимумом интенсивности (коричневато-черный цвет) при соотношении $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2$ (состав 3з), которому соответствует минимальный коэффициент диффузного отражения 11,6 % и значение длины волны – 530 нм (пурпурная область спектра). Чистота цвета композиций указанной системы снижается от 17 до 2 %.

По данным проведенного рентгенофазового анализа (рис. 2) в хромосодержащем пигменте 1з в роли цветонесущих фаз преимущественно выступают феррит и хромит магния с присущими им основными дифракционными максимумами ($d \cdot 10^{-10} = 4,80; 2,94; 2,51; 2,08; 1,68; 1,60$ и $1,47$ м). Между MgFe_2O_4 и MgCr_2O_4 , вследствие идентичности параметров их кристаллических решеток, вероятнее всего образование твердого раствора замещения, обуславливающего коричневую окраску пигмента. Кроме того, в таком пигменте фиксируется небольшое количество остаточного Cr_2O_3 ($d \cdot 10^{-10} = 3,65; 2,67; 1,82; 1,44$ м).

Окраска же хромникелевых пигментов определяется образованием в процессе их синтеза более сложного по составу твердого раствора со структурой шпинели на основе ферритов и хромитов магния и никеля ($d \cdot 10^{-10} = 4,82; 2,95; 2,51; 2,08; 1,70; 1,60$ и $1,47$ м).

Формирование ферритовых фаз в опытных пигментах начинается с окисления магнезиовюстита, которому на кривых ДТА пигментных шихт (рис. 3) соответствуют экзотермические эффекты в температурном интервале 680 – 690 °С. Небольшие эндоэффекты с минимумами при температурах 980 – 1010 °С и соответствующие им потери веса на кривых TG также отвечают за присутствие ферритов и обусловлены частичной потерей ими кислорода, что согласуется с данными Третьякова Ю.Д. [3]. При окислении фазы магнезиовюстита высвобождается часть оксида магния, который в дальнейшем, наряду с оксидом никеля, вступает во взаимодействие с Cr_2O_3 с образованием соответствующих хромитов (MgCr_2O_4 и NiCr_2O_4).

Необходимо отметить, что с увеличением содержания оксида никеля в составе исходных шихт до 20 мас. ч., в кристаллофазовом составе синтезированного пигмента 3з уже фиксируется и свободный NiO , о чем свидетельствует усиление интенсивности линий на рентгенограмме с $d \cdot 10^{-10} = 2,40; 2,08$ и $1,47$ м.

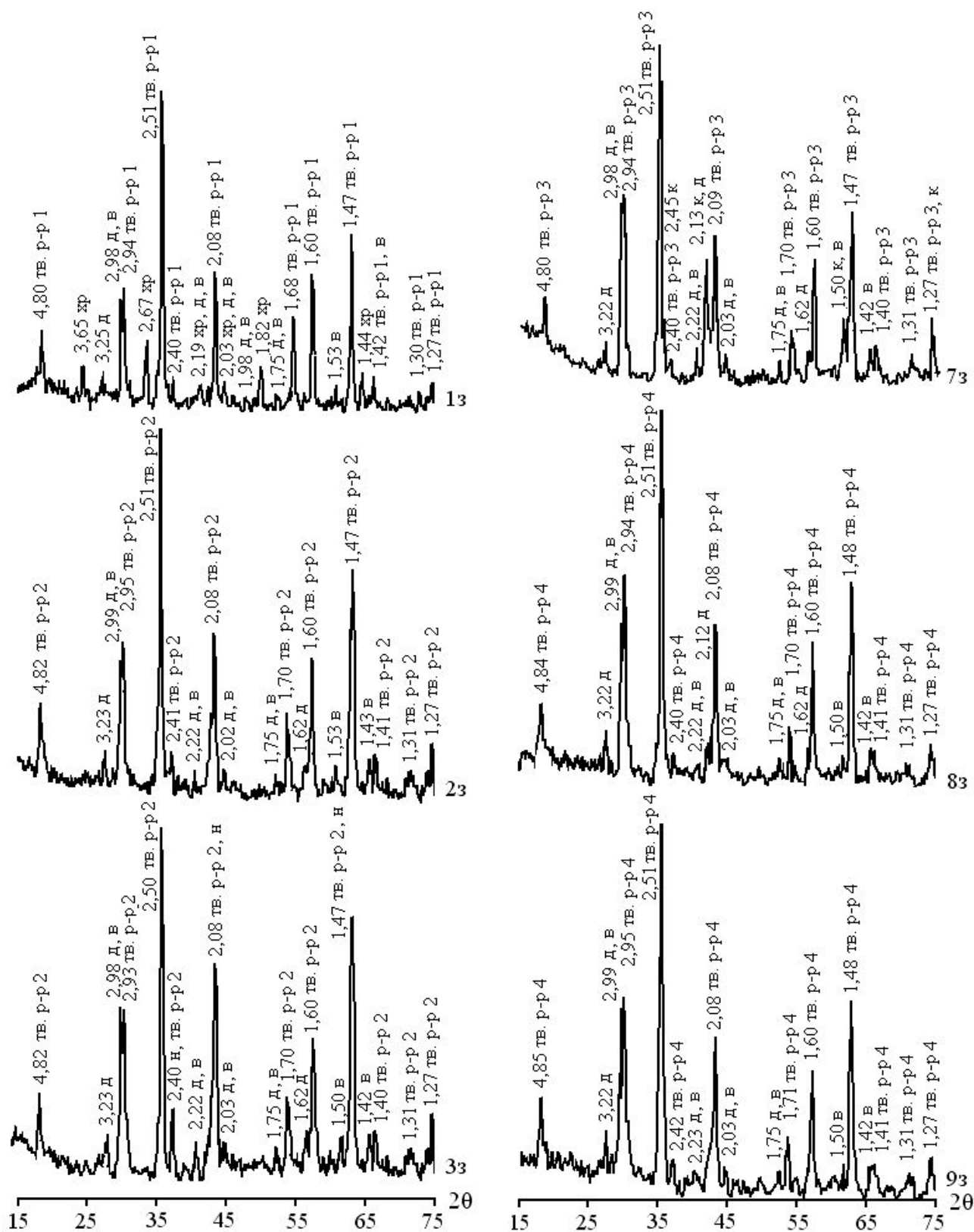


Рис. 2 – Дифрактограммы опытных керамических пигментов: тв. р-р 1 – твердый раствор между $MgFe_2O_4$ и $MgCr_2O_4$; тв. р-р 2 – твердый раствор между $MgFe_2O_4$; $MgCr_2O_4$; $NiFe_2O_4$ и $NiCr_2O_4$; тв. р-р 3 – твердый раствор между $MgFe_2O_4$ и $CoFe_2O_4$; тв. р-р 4 – твердый раствор между $MgFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ и $CoCr_2O_4$; д – диопсид; в – волластонит; хр – Cr_2O_3 ; н – NiO ; к – CoO .

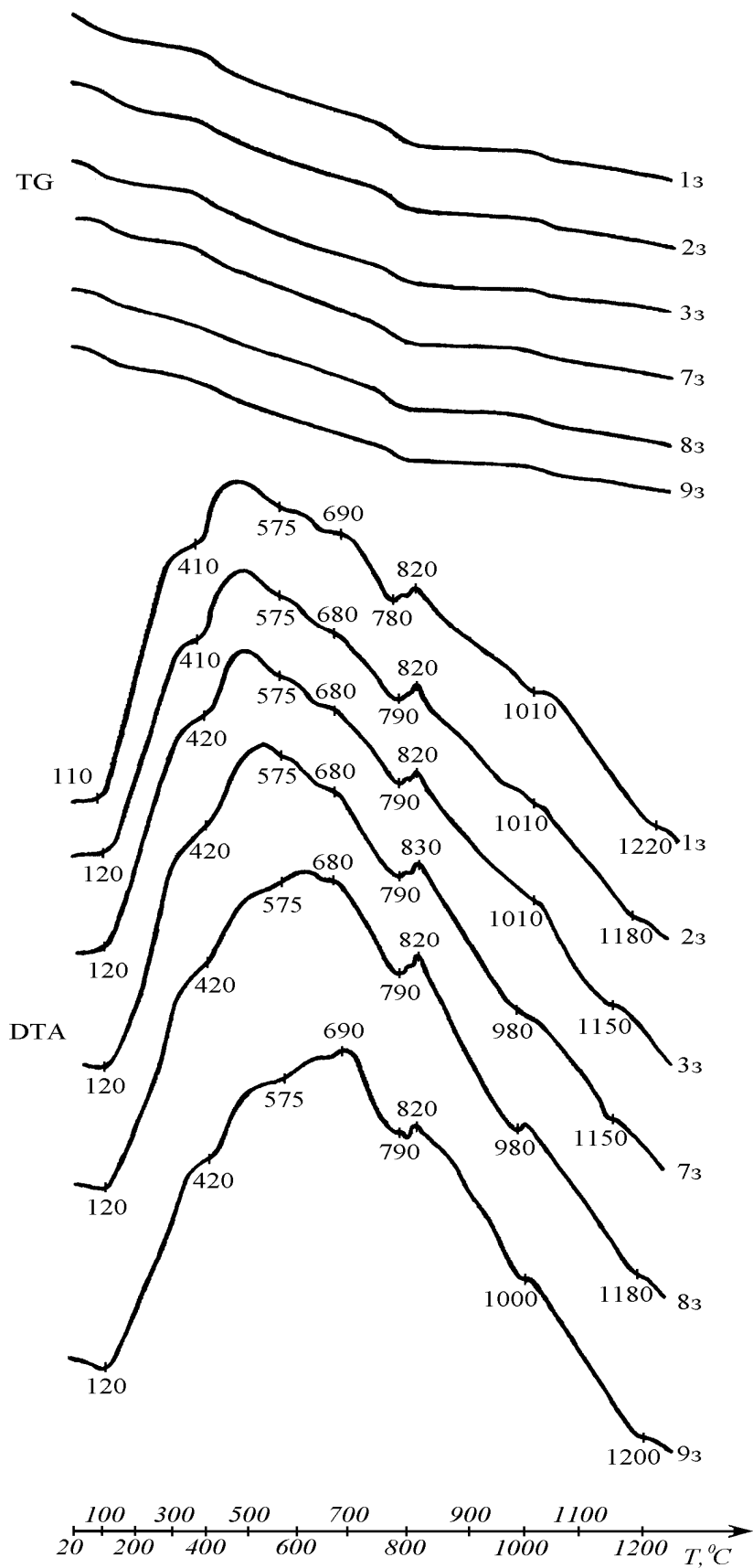


Рис. 3 – Дифференциально-термический анализ опытных пигментных шихт: DTA – кривые дифференциально-термического анализа; TG – термогравиметрические кривые.

При совместном введении оксидов никеля и кобальта полученные пигменты характеризуются графитовой окраской, которая усиливается по мере увеличения содержания CoO до 20 мас.ч. (композиция 6з). При этом показатель диффузного отражения снижается до 11,8 %, а значения λ находятся в пурпурной области спектра и колеблются в интервале 570' – 575' нм.

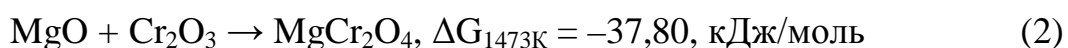
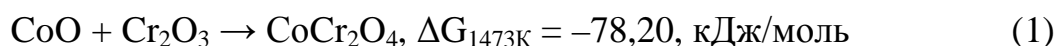
В системе запорожский мартеновский шлак – Cr_2O_3 – CoO получены керамические пигменты черного цвета, максимальная интенсивность которого отмечается при соотношении $\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2/1$ (состав 8з), что подтверждается минимальным значением коэффициента диффузного отражения 9,5 %. Высокой степенью черноты (КДО = 9,4 – 9,7 %) также характеризуются пигменты, полученные при одновременном использовании трех изучаемых красящих оксидов (в области, ограниченной содержанием, мас.ч.: CoO 10,0 – 25,0; Cr_2O_3 5,0 – 14,0 и NiO не более 10,0).

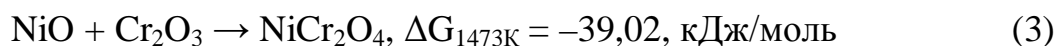
Окраска опытных хромкобальтовых пигментов преимущественно обусловлена присутствием ферритов кобальта и магния, а также хромита кобальта, о чем свидетельствует высокая интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограммах при $d \cdot 10^{-10} = 2,94; 2,51; 2,08; 1,70; 1,60$ и $1,48$ м. Такие шпинели, вследствие близости параметров их кристаллических решеток, образуют твердые растворы замещения.

Рациональное соотношение между указанными шпинелями, необходимое для достижения черной окраски пигмента, достигается в составе 8з (табл. 2). Смещение количественного соотношения между ними в сторону увеличения доли хромита кобальта является причиной проявления зеленого оттенка (состав 9з). Рост же общего содержания оксида кобальта до 30 мас. ч. (состав 7з) вызывает формирование синего оттенка.

При этом на дифрактограмме фиксируется остаточный оксид двухвалентного кобальта ($d \cdot 10^{-10} = 2,45; 2,13$ и $1,50$ м) – рис. 2.

Следует также отметить, что в отличие от никельсодержащего пигмента 3з в кобальтсодержащем пигменте 8з хромит магния, по-видимому, не образуется, так как взаимодействие оксидов кобальта и хрома характеризуется более высоким энергетическим эффектом, о чем свидетельствуют приведенные ниже данные расчетов изменения свободной энергии Гиббса соответствующих реакций при максимальной температуре обжига пигментов:





Как следствие в рассматриваемой системе имеет место меньшее количество остаточного CoO , который способен изоморфно замещать оксид магния в структуре диопсида. Вероятно, именно по этой причине на рентгенограмме кобальтсодержащего пигмента 8з не фиксируются линии свободного оксида кобальта. В никельсодержащих же пигментах реакции с образованием хромитов никеля и магния протекают практически одновременно. В результате концентрация остаточного оксида никеля в пигменте 3з, очевидно, превышает то количество, которое необходимо для формирования диопсидового твердого раствора в изучаемой никельсодержащей системе.

По данным рентгенофазового анализа все опытные пигменты наряду с шпинельными фазами представлены достаточно большим количеством силикатов в виде диопсида – $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($d \cdot 10^{-10} = 3,23; 2,99; 2,22; 1,62$ м) и волластонита – $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($d \cdot 10^{-10} = 2,99; 2,02; 1,50; 1,42$ м). Диопсид и волластонит образуются в результате сложных физико-химических процессов, протекающих при обжиге опытных пигментов. Это дегидратация и декарбонизация минералов, содержащихся в мартеновском шлаке, кристаллизация стекловидной фазы (см. данные ДТА – рис. 3), а также последующие твердофазовые взаимодействия кристаллических новообразований и мервинитовой фазы с полиморфными модификациями кварца и красящими оксидами (CoO и NiO).

Кроме указанного необходимо отметить, что степень спекания керамических пигментов, синтезированных на основе изучаемого мартеновского шлака, с участием жидкой фазы усиливается по мере увеличения содержания оксида никеля и кобальта в их составе. При этом на кривых дифференциально-термического анализа (рис. 3) отмечаются эндоэффекты в температурном интервале 1150 – 1220 °С. Поскольку оксид хрома повышает тугоплавкость шлаксодержащих пигментов, то происходит смещение соответствующих эндоэффектов в область более высоких температур с ростом его содержания в составе сырьевых смесей.

Для получения цветных глазурных покрытий тонкомолотые порошки синтезированных пигментов испытывались в составе прозрачной фриттованной глазури, предназначенной для нанесения на фаянсовую плитку, в количестве 8 мас. ч. Обжиг стеклопокрытий проводили при максимальной температуре 1100 °С с последующим их быстрым охлаждением.

Результаты определения оптико-цветовых показателей пигментсодер-

жащих стеклопокрытий для наглядности представлены в виде изолиний, нанесенных на соответствующие концентрационные треугольники (рис. 4).

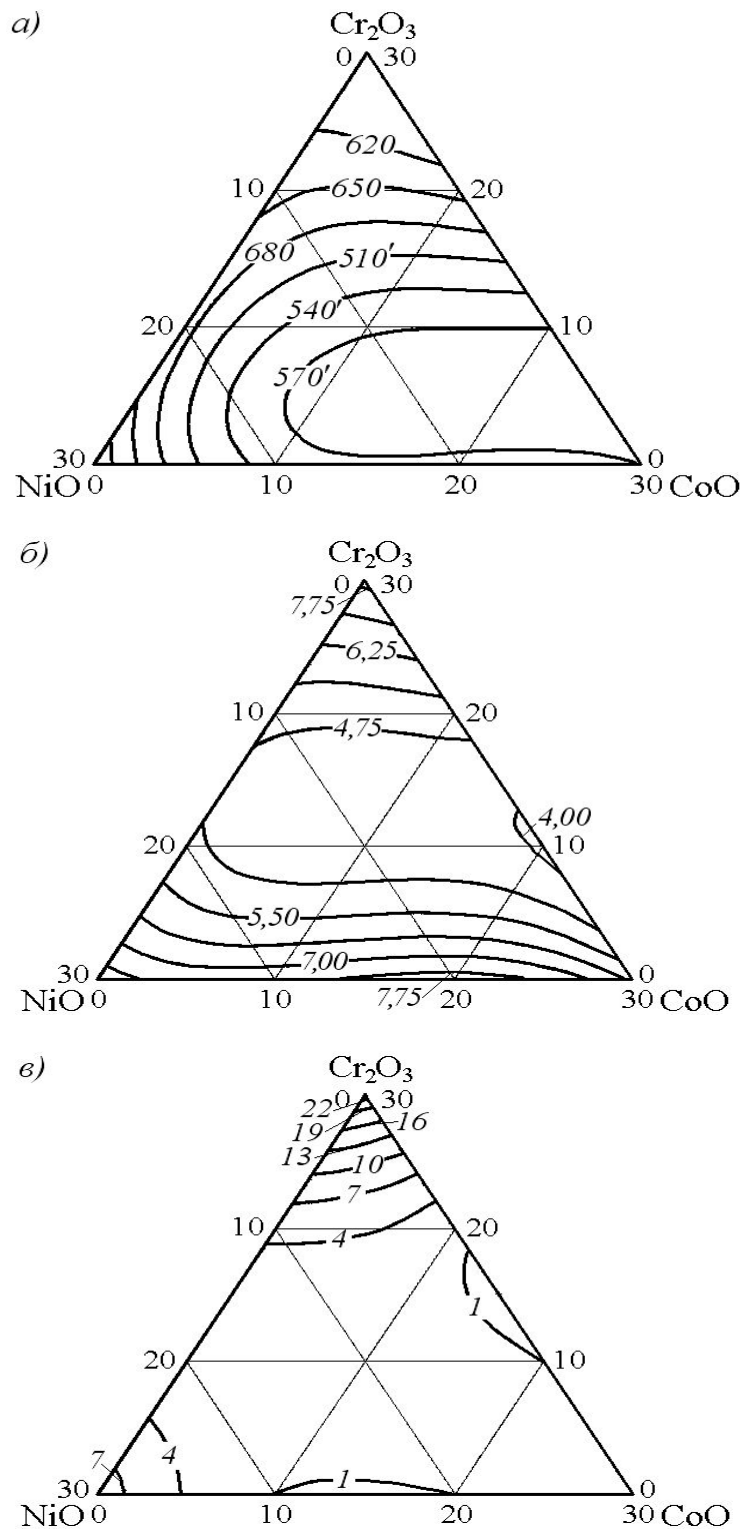


Рис. 4 – Зависимость цветового тона (а), КДО (б) и чистоты цвета (в) глазурных покрытий от содержания оксидов переходных металлов в составе пигментов

Экспериментально установлено, что введение керамических пигментов,

синтезированных в системе мартеновский шлак – Cr_2O_3 – NiO , вызывает формирование окраски стеклослоя от коричневой с различными оттенками до горчично-серой с ростом содержания оксида никеля в их составе. При этом максимум интенсивности коричневой окраски достигается при соотношении $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2$, что подтверждается падением значений КДО и чистоты цвета от 7,9 и 22 до 5,0 % и 2 % соответственно, а также переходом λ из оранжевой (608 нм) в более высоковольтную область спектра – красную (670 нм).

Применение в составе базовой глазури опытных кобальтоникелевых пигментов приводит к получению стеклопокрытий с преобладанием серой окраски и низкими качественными показателями, вследствие наличия эффекта кристаллизации и значительного количества уколов в стеклослое. Повышение содержания CoO в составе пигментов вызывает постепенное увеличение доли синей составляющей цвета глазурных покрытий. При этом значения длины волны переходят из оранжевой (592 нм) в пурпурную часть спектра (550' – 570' нм), а КДО в целом падает от 8,3 до 6,1 %. Формирование дефектов, вызванных кристаллизацией стеклослоя, содержащего опытные кобальтоникелевые пигменты, очевидно, можно связать с неполнотой связывания оксидов никеля и кобальта при обжиге шлаксодержащих пигментов с последующим их сильным растворением в глазури, что снижает вязкость образующегося стеклорасплава и усиливает его способность к кристаллизации при последующем охлаждении.

Черная окраска глазурных покрытий достигается с использованием хромкобальтовых керамических пигментов. Наибольшей интенсивностью (КДО минимальный и составляет 3,90 %) при этом характеризуется стеклослой, содержащий опытный пигмент 8з с соотношением $\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ равным 2. Замена части оксида кобальта в таком пигменте на оксид никеля (состав 10з) и оксид хрома (состав 9з) вызывает проявление коричневого оттенка и формирование темно-коричневой окраски соответственно и, как следствие, повышение показателя диффузного отражения стеклопокрытий в целом до 4,3 – 5,2 %.

Выводы.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований синтезированы керамические пигменты коричнево-черного ряда с использованием в качестве базового компонента шихты мартеновского шлака.

В формировании окраски опытных шлаксодержащих пигментов преимущественно принимают участие твердые растворы замещения на основе ферри-

тов и хромитов магния, никеля и кобальта. Именно соотношением указанных шпинелей в составе твердых растворов определяется конечная окраска пигментов.

Разработанные керамические пигменты обеспечивают достижение высоких эстетико-декоративных характеристик стеклопокрытий с широким спектром коричневой ($\lambda = 608 - 670$ нм, КДО = 5,0 – 7,9 % и чистота цвета 2 – 22 %), а также интенсивной черной (КДО = 3,9 %) окраской.

Список литературы: 1. Масленникова Г.Н. Керамические пигменты / Г.Н. Масленникова, И.В. Пиц. – М.: Стройматериалы, 2009. – 224 с. 2. Мартынов М.А. Технология производства керамических красок / М.А. Мартынов, В.А. Визир. – К.: Гостехиздат, 1956. – 178 с. 3. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов / Ю.Д. Третьяков. – Л.: Химия, 1967. – 304 с.

Поступила в редколлегию 28.08.12

УДК 666.291, 669.18.28

Керамические пигменты черно-коричневого ряда на основе шлака сталеплавильного производства / **А.В. ЗАЙЧУК, Я.И. БЕЛЫЙ** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 25 – 35. – Бібліогр.: 3 назв.

В роботі проведений синтез і дослідження керамічних пігментів коричнево-чорного ряду в системі мартенівський шлак – Cr_2O_3 – NiO – CoO . Встановлений кристалофазовий склад продуктів випалу пігментних шихт і його взаємозв'язок з оптико-колірними характеристиками. Розроблені шлаквмісні пігменти забезпечують високі якісні показники глазурних покриттів, а також широкий спектр коричневого ($\lambda = 608 - 670$ нм, КДО = 5,0 – 7,9 % і чистота кольору 2 – 22 %) і інтенсивне чорне (КДО = 3,9 %) забарвлення.

The work was carried out synthesis and study ceramic pigments brown-black series in the system of martin slag – Cr_2O_3 – NiO – CoO . The crystal phase structure of the products of roasting pigment blends and its relationship with the optical-color characteristics was set. Developed pigments provide high quality indicators of the glaze coatings, and a wide range of brown ($\lambda = 608 - 670$ nm, KDR = 5,0 – 7,9 % and purity of color 2 – 22 %) and intense black (KDR = 3,9 %) color.