

О.П. РЫЖОВА, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «УГХТУ»,
Днепропетровск,

А.В. НОСЕНКО, д-р. техн. наук, доц., ГВУЗ «УГХТУ»,
Днепропетровск,

М.А. ХОХЛОВ, асп., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ОБЖИГЕ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С СЕЛЕНОКАДМИЕВЫМ КРАСНЫМ ПИГМЕНТОМ

В работе представлены результаты исследования процессов, которые происходят с красным селенокадмиевым пигментом, при обжиге его с фтористыми и безфтористыми эмалевыми покрытиями. С помощью тонких методов исследования и оптико-цветового оборудования удалось установить определяющие факторы поведения «проблемного» красного пигмента в соответствующих эмалях.

Ключевые слова: керамические пигменты, сульфид и селенид кадмия, опытные бесфтористые и производственные фторсодержащие стеклофритты

Окрашивание эмалевых покрытий хозяйственно-бытового назначения производится при помощи добавки на помол пигментов в количестве 6 – 10 массовых частей. Пигменты являются дорогостоящими материалами, кроме того в последнее время рынок данной продукции значительно пополнился и далеко не всегда качественными видами. Особенно нестабильной окраской характеризуются эмалевые покрытия, получаемые при помощи красного селенокадмиевого пигмента. При этом особенно сложно получить красные яркоокрашенные покрытия на основе эмалевой фритты, не содержащей фтора.

В работе [1], на основании результатов исследований влияния фтора на цветовые характеристики селенокадмиевых пигментов в эмалях, высказывается мнение, что ухудшение цветовых характеристик бесфтористых эмалевых покрытий связано с окислением $CdS \cdot nCdSe$ предположительно до CdO и выделением SO_2 . Авторы объясняют данный факт тем, что эмалевая фритта, содержащая фтор, характеризуется значительно меньшей вязкостью в температурном интервале обжига покрытий по сравнению с аналогичной бесфтористой.

Наши работы по синтезу бесфтористых яркоокрашенных эмалей [2] поз-

волили получить покрытия хорошего качества желтого и красного цветов. Причем, при использовании желтого пигмента, как фтористые, так и бесфтористые покрытия, после обжига воспроизвели его цветовой тон – 587 нм. Красные покрытия на основе фторсодержащей производственной фритты практически точно повторили цветовой тон пигмента, который использовался для окрашивания (618 нм). В тоже время, большинство покрытий на основе бесфтористой эмали характеризуются темно-красной до бардовой окраской, цветовой тон которых по графику МКО лежит в основном в пурпурной области, то есть больше 700 нм.

Целью данной работы является исследование процессов, происходящих при обжиге эмалевых покрытий, окрашенных при помощи красного кадмиевого пигмента, и влияние их на цветовые характеристики покрытий.

Красный пигмент представляет собой твердый раствор сульфида и селенида кадмия $CdS \cdot nCdSe$, пурпурно-красный цвет которого усиливается с увеличением содержания $CdSe$ [3].

В основе исследования лежит рабочая гипотеза, согласно которой изменение окраски красного пигмента при обжиге эмалевых покрытий связано с различной окисляемостью сульфида и селенида кадмия, входящих в состав твердых растворов $CdS \cdot nCdSe$.

С этой целью была оценена термодинамическая вероятность окисления составляющих пигмента при обжиге:



При выполнении расчетов использованы термодинамические константы веществ, приведенные в [4, 5]. Ввиду отсутствия в доступной литературе значений коэффициентов a , b и c в уравнении $c_p = f(t)$ для соединений $CdSe$ и $CdSeO_3$ их рассчитывали по методике, предложенной в [6] (табл. 1).

Расчет свободной энергии Гиббса для реакций 1 и 2 проводили по стандартной методике с учетом постоянной интегрирования [7]. Результаты расчетов представлены на рис. 1.

Проведенные расчеты показали, что термодинамическая вероятность протекания реакции окисления сульфида кадмия значительно выше, чем реакции окисления селенида кадмия (рис. 1). Поэтому можно предположить, что при нагреве на воздухе $CdS \cdot nCdSe$ в первую очередь будет окисляться

CdS. При этом интенсивность желтой составляющей окраски пигмента будет уменьшаться, что приведет к появлению более интенсивной красной окраски (вплоть до бордовой).

Таблица 1 – Термодинамические константы соединений

Вещество (состояние)	Теплота образования из элементов, ΔH_{298}° , кДж/моль	Свободная энергия образования из эле- ментов, ΔG_{298}° , кДж/моль	Энтропия, S_{298}° , Дж/(моль·К)	Коэффициенты в уравнении $C_p = f(T)$, Дж/(моль·К)		
				a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵
CdS (кр.)	-156,9	-153,16	71,13	53,97	3,77	0
CdSe (кр.)	-143,092	-139,799	82,843	45,795	14,0	0,7493
CdSO ₄ (кр.)	-934,41	-823,88	123,05	77,32	77,4	0
CdSeO ₃ (кр.)	-581,994	-498,105	120,08	101,406	42,0	-2,735
O ₂ (г.)	0	0	205,04	31,46	3,39	-3,77

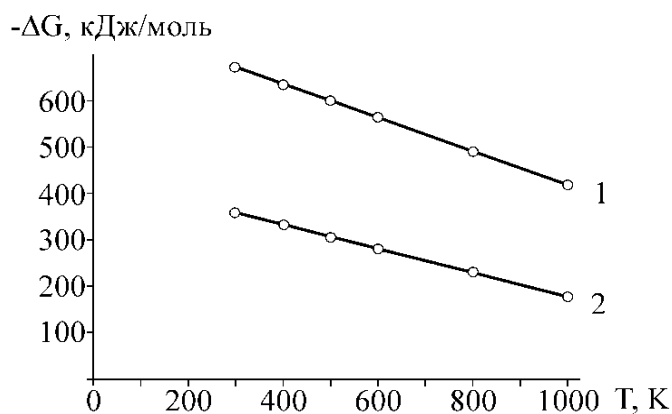


Рис. 1 – Зависимость свободной энергии Гиббса реакций 1 и 2 от температуры

При этом установлено следующее:

- желтый CdS – пик активного окисления до CdSO₄ наблюдается при 600⁰С, привес пробы в интервале температур 440 – 675 °С составил 7 %;
- красный CdS·nCdSe – наблюдаются два пика экзоэффектов: 665 °С – в соответствии с термодинамическими расчетами CdS окисляется до CdSO₄, и 740 °С – происходит переход CdSe в CdSeO₃, общий привес навески в интервале температур 520 – 800 °С составил 3,8 %.

В данной работе исследовали поведение опытных бесфтористых фритт, отличающихся соотношением компонентов базовой натрий-боросиликатной системы, при обжиге с пигментами, а также известных производственных фторсодержащих эмалей 210 и 210н (табл. 2).

Для подтверждения рабочей гипотезы были проведены термические исследования желтого (CdS) и красного (CdS·nCdSe) пигментов на дериватографе Q-1500D [8]. Заметный привес проб обоих пигментов (рис. 2) хорошо подтверждает высказанное выше предположение об окислении пигмента до сульфата и селенита кадмия.

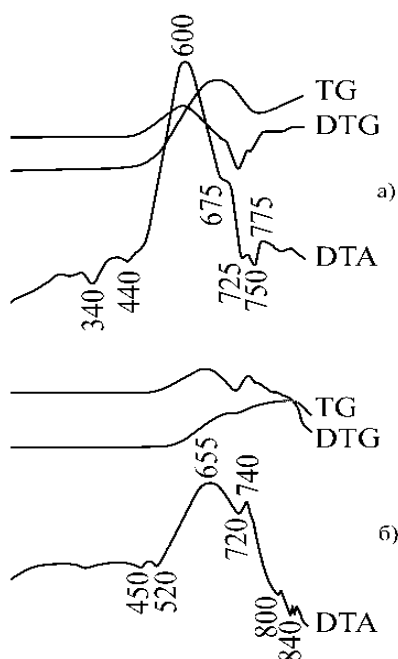


Рис. 2 – Термограммы пигментов: а – CdS и б – CdS·nCdSe.

Кроме технологических свойств бесфтористых и фторсодержащих производственных глазурей растекаемости [9] и дилатометрической температуры начала размягчения [10], а также цветовых характеристик покрытий на компараторе цвета КЦ-3 [11], была определена кристаллизационная способность стекол градиентным методом [12], а также проведены дифференциально-термический и термогравиметрический исследования на дериватографе Q-1500D [8].

При комплексном анализе результатов исследований (табл. 2, рис. 3 – 5) были выявлены следующие особенности поведения стеклооснов в температурный период обжига

эмалированных изделий в производственной конвейерной печи.

Таблица 2 – Составы опытных бесфтористых и производственных фторсодержащих стеклофритт (мол. %) и их свойства

Оксиды	Номера составов				
	1	4	7	210	210н
SiO ₂	50	50	56	46,9	47,7
B ₂ O ₃	13	19	13	12,9	15,2
Na ₂ O	21	15	15	17,5	16,4
Al ₂ O ₃ + CaO	9,3	9,3	9,3	20,4	9,4
TiO ₂ + K ₂ O	4,7	4,7	4,7	-	10,4
P ₂ O ₅	2	2	2	-	-
F	-	-	-	2,3	0,9
Всего	100	100	100	100	100
Свойства					
ТНР, °С	580	590	600	560	560
Растекаемость, мм	30	24	22	33	31,6
Цветовой тон красных покрытий, λ нм	> 700	660	> 700	Соотношение фритт 1 : 1 618	
Цветовой тон желтых покрытий, λ нм	585	584	581	Соотношение фритт 1 : 1 587	

• Фритта № 1 (максимальное содержание Na₂O): наблюдается хорошо выраженный эндоэффект с максимумом при 545 °С, связанный с размягчени-

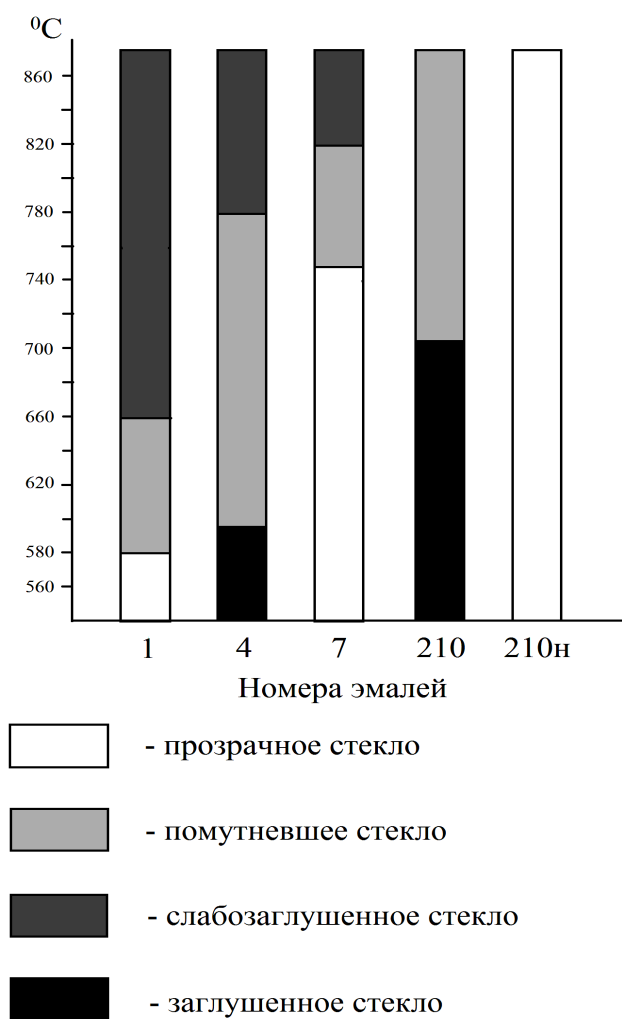


Рис. 3 – Кристаллизационная способность эмалей

нижение вязкости при полном расплавлении фритты и наблюдается нарастание заглущенности стекла (хорошо выраженный эндоэффект с максимальной амплитудой при 790 °С).

- Фритта № 7 (максимальное содержание SiO_2): эндоэффект размягчения соответствует температуре 550 °С (дилатометрическая ТНР 600 °С), после чего на кривой ДТА появляются два заметных пика экзоэффектов 580°С и 635 °С. Они могут быть связаны с образованием зародышей кристаллических фаз, заметный рост их количества наблюдается при температуре выше 750 °С (рис. 3), которая соответствует на кривой ДТА эндоэффекту полного расплавления стекла.

- Фритты 210 и 210н в соотношении 1 : 1: анализ кривой ДТА производственных стекол показал, что несмотря на присутствие в пробе сразу двух фритт, ход кривой характеризуется только двумя эндоэффектами: 520 °С, что соответствует началу размягчения стекла (дилатометрическая ТНР одной и

ем стекла (ТНР 580 °С) и невысокий пик экзоэффекта 585 °С, отображающий выделение глушащей фазы, что подтверждается появлением при данной температуре молочно-белого стекла в градиентной печи. Эндоэффект полного расплавления стекла – глубокий, широкий с T_{max} 760 °С, при этом снижение вязкости способствует активному выделению глушащей фазы (рис. 3).

- Фритта № 4 (максимальное содержание B_2O_3): выявлено, что после начала размягчения стекла (пик эндоэффекта 580 °С, дилатометрическая ТНР 590 °С) первично закристаллизованное стекло осветляется и остается прозрачным вплоть до момента, когда происходит по-

другой глазури 560 °С) и 710 °С – глубокий эндоэффект расплавления фритт. Интересно, что при градиентном методе исследований одна из фритт № 210 заглушена, а другая 210н – прозрачная во всем исследуемом температурном интервале.

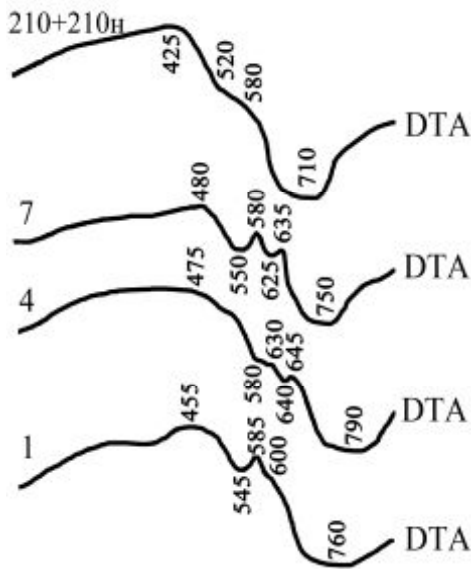


Рис. 4 – Термограммы порошков исследуемых фритт

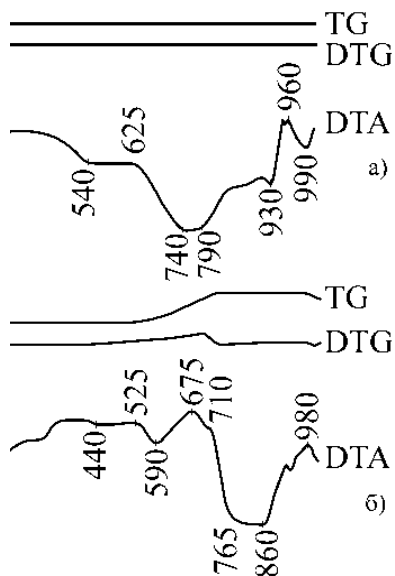


Рис. 5 – Термограммы порошков фритт эмалей с добавкой 6 масс. % $CdS \cdot nCdSe$: а – ЭСП-210 и б – безфтористой эмали 7.

В связи с тем, что на некоторых кривых ДТА опытных бесфтористых фритт в районе температур активного окисления красного пигмента наблю-

Конфигурация кривых ДТА при совместном обжиге опытных и производственных стекол с селенокадмиевым пигментом (рис. 5) повторяет форму кривых ДТА чистых стекол (рис. 4) с той лишь разницей, что температурные экстремумы пиков сдвигаются в сторону более высоких значений.

При обжиге фритт совместно с CdS и $CdS \cdot nCdSe$ наиболее важным для цветовых характеристик покрытий является поведение стеклооснов в температурные периоды окисления пигмента, то есть 520 – 800 °С (рис. 2). Если в данный период стеклооснова неоплавлена или кристаллизуется, то кислород воздуха свободно проникает через пористое покрытие и окисляет материал пигментов. Исследуемые фритты характеризуются привесом проб 1,1 – 1,4 % в интервале 520 – 750 °С.

Термограммы красного пигмента и производственных эмалей 210 + 210н (рис. 2, 4) имеют симметрично расположенные относительно друг друга и противоположные по знаку термоэффекты: экзоэффект окисления пигмента и эндоэффект расплавления фтористого стекла.

Привеса пробы практически не наблюдается, то есть при обжиге данного покрытия стеклооснова расплавляется до температуры активного окисления $CdS \cdot nCdSe$, поэтому пигмент не выгорает, не меняет свой состав и цветовые характеристики.

дались хоть и невысокие, но пики экзоэффектов, которые, возможно, связаны с образованием зародышей кристаллических фаз, нами был проведен рентгенофазовый анализ порошковым методом Дебая-Шерера на установке ДРОН с использованием Cu-K_α излучения (рис. 6).

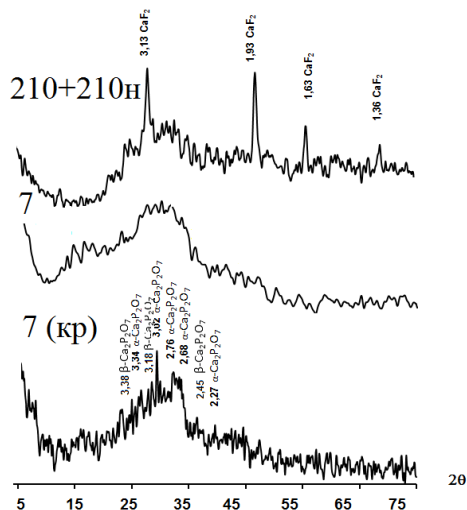


Рис. 6 – Рентгенограммы опытных эмалей

На рис. 6 приведены рентгенограммы смеси производственных фритт 210 и 210н, а также опытной фритты № 7, причем последняя исследовалась сразу после выработки и после 1 часа выдержки при температуре 600 °С. По этим данным производственная фритта имеет четко выраженные пики, которые относятся к фтористому кальцию (CaF_2).

В тоже время образец бесфтористой эмали № 7 характеризуется аморфным состоянием с хорошо выраженным двойным галло, а после выдержки при 600 °С малоинтенсивные пики, которые с большой долей вероятности можно отнести к полиморфным модификациям фосфата кальция ($\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Таким образом, изменение качественной характеристики цвета – цветового тона при использовании пигмента красный кадмий для получения эмалевых покрытий, связано с различной окисляемостью его составляющих.

CdS – желтая часть пигмента окисляется более активно и при более низкой температуре, чем CdSe – красная часть пигмента.

В результате их соотношение изменяется.

Пигмент, а соответственно, и покрытие окрашиваются в цвет, доминирующая длина волны которого сдвигается в длинноволновую область спектра, вплоть до области пурпурных цветов.

Кроме того в бесфтористых эмалях в отличие от производственных фторсодержащих, полное расплавление фритты во время обжига покрытий происходит при более высоких температурах, они обладают меньшей растекаемостью, в них могут выделяться тугоплавкие фазы. Все эти факторы отрицательно сказываются на процессах формирования бесфтористых покрытий, окрашенных пигментом.

Список литературы: 1. Зупкин З.М. Влияние фтора на цветовые характеристики селенокадмиевых пигментов в эмалях / З.М. Зупкин, П.И. Булер, А.А. Перминов // Стекло и керамика. – 1986. – № 5. – С. 18 – 19. 2. Рижова О.П. Дослідження впливу хімічного складу склофрит на оптичні характеристики емалевих покриттів, які забарвлені сульфоселенідом кадмію / О.П. Рижова, М.А. Хохлов, В.І. Голєус // Воп. химии и хим. Технологии. – 2013. – № 5. – С. 162 – 166. 3. Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 656 с. 4. Термические константы веществ: справочник в 10 т. / Отв. ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1965 – 1982. 5. Верятин У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / [Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др.]; под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 461 с. 6. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / Н.А. Ландия. – Тбилиси: Изд. АН Груз. ССР, 1962. – 221 с. 7. Бобкова Н.М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений / Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, И.М. Терещенко. – Минск: Университетское, 1990. – 174 с. 8. Дубровский В.А. Методы исследования технологических свойств стекла / В.А. Дубровский, М.Ф. Махова, Л.А. Первеева. – М.: Наука, 1970. – 10 с. 9. Эмали силикатные (фритты). Технические условия: ГОСТ 24405-80. – [Введ. 1981-01-07]. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 15 с. 10. ДКВ-5А. Автоматический кварцевый dilatometer. Техническое описание и инструкция. – М.: ГИС, 1978. – 35 с. 11. Компаратор цвета КЦ-3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации БШ2.850.212ТО. – Сергиев Посад: ПО ЗОМЗ, 1990. – 68 с. 12. Павлушкин Н.М. Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин, Р.Я. Ходаковская. – М.: Стройиздат, 1970. – 512 с.

References: 1. Zupkin Z.M. Effect of fluoride on the color characteristics seleniumcadmium pigments in enamels / Z.M. Zupkin, P.I. Buhler, A.A. Perminov // Glass and Ceramics. – 1986. – № 5. – P. 18 – 19. 2. Rizhova O.P. Study of the influence of chemical composition by the optical characteristics frits enameled colored sulfoselenium cadmium / O.P. Rizhova, M.A. Khokhlov, V.I. Goleus // Question Chemistry and Chemical Engineering technology. – 2013. – № 5. – P. 162 – 166. 3. Belenky E.F. Chemistry and Technology of pigments / E.F. Belenky, I.V. Riskin. – Leningrad.: Chemistry, 1974. – 656 p. 4. Thermal Constants of Substances: a reference book is in 10 toms / executive editor Glushko V.P. – Moscow: VINITI, 1965 – 1982. 5. Veryatin U.D. Thermodynamic properties and other inorganic substances. Handbook. / U.D. Veryatin, V.P. Mashiro, N.G. Ryabcev; ed. A.P. Zefirova. – Moscow: Atomizdat, 1965. – 461 p. 6. Landia N.A. Computation of high thermal capacity of solid inorganic substances at the standard entropy / N.A. Landia. – Tbilisi: Univ. Sakharth. SSR, 1962. – 221 p. 7. Bobkov N.M. Collection of problems in physical chemistry of silicates and refractory compounds / N.M. Bobkov, L.M. Silich, I.M. Tereshchenko. – Minsk: University, 1990. – 174 p. 8. Dubrovsky V.A. Research Methods technological properties of the glass / V.A. Dubrovsky, M.F. Mahova, L.A. Perveeva. – Moscow: Science, 1970. – 10 p. 9. Enamels silicate (frit). Specifications GOST 24405-80. – [Insert. 1981-01-07]. – Moscow: Standards Press, 1980. – 15 p. 10. DKV-5A. Automatic quartz dilatometer. Technical description and user. – Moscow: GIS, 1978. – 35 p. 11. Color comparator KC-3. Technical description and user manual BSH2.850.212TO. – Serhiey-Posad: POZOMZ, 1990. – 68 p. 12. Pavlushkin N.M. Workshop on the technology of glass and ceramics / N.M. Pavlushkin, G.G. Sentiurin, R.J. Khodakovskaya. – Moscow: Stroizdat, 1970. – 512 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 07.05.14

Дослідження процесів, що відбуваються при випалюванні емалевих покриттів з селенокадмієвим червоний пігментом / О.П. РИЖОВА, О.В. НОСЕНКО, М.А. ХОХЛОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 108 – 116. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

У роботі представлені результати дослідження процесів, які відбуваються з червоним селенокадмієвим пігментом, при випалюванні його з фтористими і безфтористими емалевими покриттями. За допомогою тонких методів дослідження та оптико-колірного устаткування вдалося встановити визначальні чинники поведінки «проблемного» червоного пігменту у відповідних емалях.

Ключові слова: керамічні пігменти, сульфід і селенід кадмію, дослідні бесфтористі та виробничі фторвмісні склофрити.

Study processes occurring during roasting enamel coating with seleniumcadmium red pigment / O.P. RYZHOVA, A. V. NOSENKO, M.A. KHOKHLOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 108 – 116. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079-0821.

The results of investigations of the processes that occur with selenium-cadmium red pigment by firing it with fluoride and non-fluoride enamel coatings. With thin research methods and optical-color equipment managed to bring determinants of behavior "problem" of red pigment in the respective enamels.

Keywords: ceramic pigments, sulfide and cadmium selenide, research nonfluoride and production fluoride glass frit.