



УДК 544.228+54.057

THE DIFFRACTOMETER INVESTIGATION OF COBALT-CONTAINING CERAMIC PIGMENT SYNTHESIS FROM OXIDES PRECURSORS**ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО КЕРАМИЧЕСКОГО ПИГМЕНТА ИЗ ОКСИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ****Filatova N.V. / Филатова Н.В.***s.ch.s., as.prof. / к.х.н., доц.***Bushkova T.M. / Бушкова Т.М.***postgraduate / магистрант***Kosenko N.F. / Косенко Н.Ф.***d.t.s., prof. / д.т.н., проф.***Bugrova Yu.S / Бугрова Ю.С.***postgraduate / магистрант**Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,**Шереметевский просп., 7, 153000**Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Sheremetev avn. 7, 153000*

Аннотация. Изучены условия образования керамического пигмента шпинельного состава синего цвета, исходя из оксидных прекурсоров (Al_2O_3 , Co_2O_3 , Co_3O_4). Выполнено дифрактометрическое исследование исходных компонентов и продукта синтеза. Чистая синяя окраска пигмента получена при стехиометрическом соотношении оксидов кобальта и Al_2O_3 при $1000^\circ C$.

Ключевые слова: керамический пигмент; кобальтовая шпинель; алюминат кобальта, твердофазный синтез

Вступление. Керамический пигмент – твердое неорганическое соединение с белыми, черными или окрашенными частицами, которые нерастворимы в матрице и не взаимодействуют с ней химически или физически. В настоящее время основой производства керамических красок служат синтетические жаростойкие пигменты в виде окрашенных оксидов металлов и их сочетаний, алюминатов и силикатов типа шпинелей, виллемитов, гранатов и др. [1].

Пигменты кобальтовых и никелевых шпинелей отличаются высокой термостойкостью и устойчивостью, поскольку шпинели обладают стабильной гранецентрированной кристаллической решеткой с кубической упаковкой ионов кислорода. Подтверждением этого может служить их высокая температура плавления ($1750^\circ C$ и выше).

Основным способом синтеза шпинелей остается твердофазный синтез [2-3]. Оптимизация методик синтеза шпинелей, в том числе керамических пигментов, представляется актуальной задачей. В данной работе был выполнен анализ процесса получения кобальтсодержащего пигмента шпинельного типа.

Экспериментальная часть. В работе использовали: оксид алюминия α - Al_2O_3 ; оксид кобальта (III) Co_2O_3 "ч.д.а."; оксид кобальта (II, III) Co_3O_4 "ч.д.а."

Реакционную смесь готовили смешением компонентов с последующим прессованием таблеток. В качестве временной связки брали раствор поливинилового спирта. Образцы подвергали высокотемпературной обработке (500 - $1000^\circ C$) в печи типа SNOL 6,7/1300 (2008 г.) в течение 2 ч.



Результаты и их обсуждение.

На рис. 1 приведены дифрактограммы исходных веществ. Все основные рефлексии соответствуют заявленным оксидам.

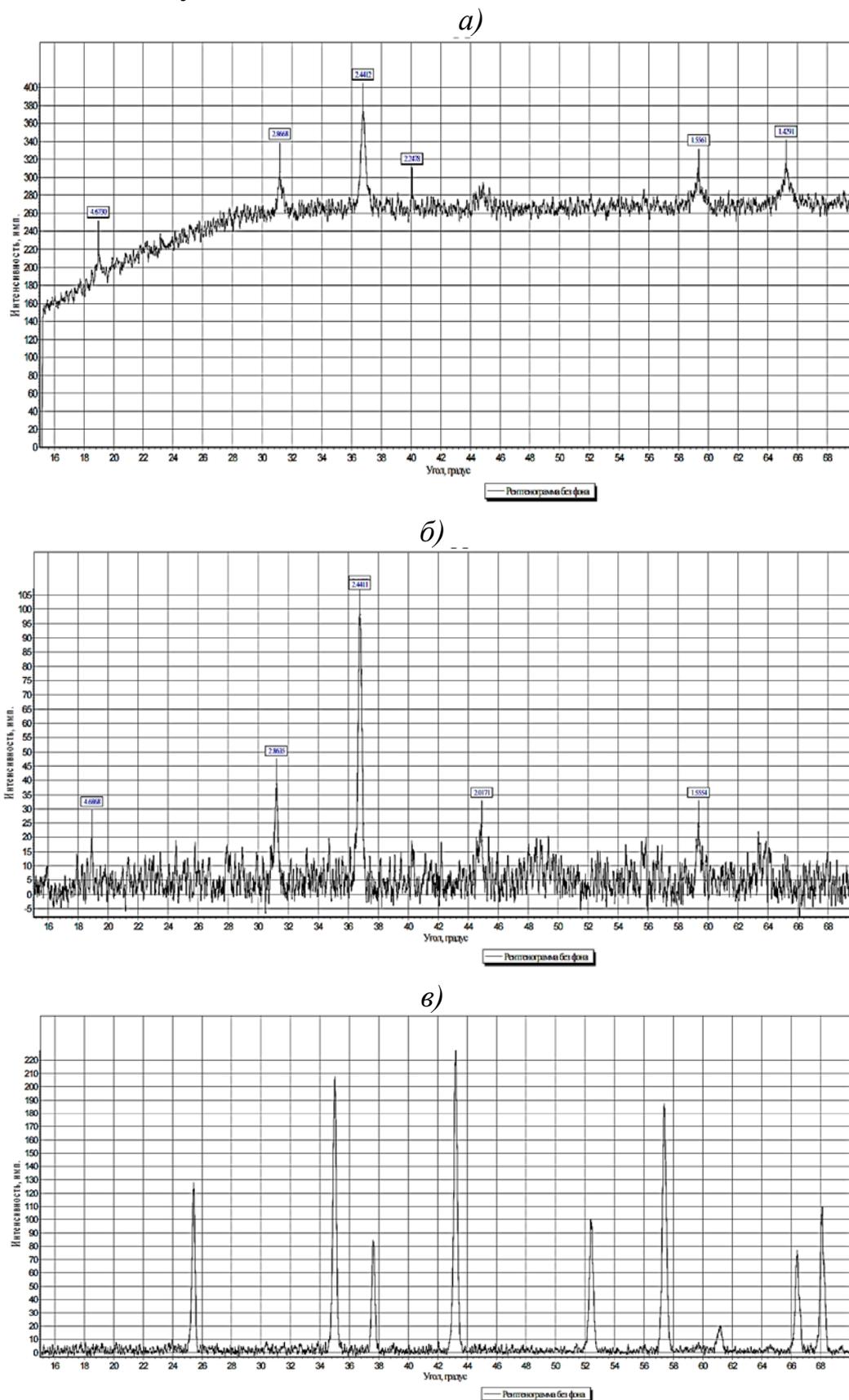


Рис. 1. Дифрактограммы исходных оксидов: Co_2O_3 (а), Co_3O_4 (б), Al_2O_3 (в)

Авторская разработка



Оксиды кобальта при нагревании испытывают химические изменения. По данным термического анализа оксида кобальта Co_2O_3 в диапазоне температур 200-850 °С медленно и постепенно превращается в Co_3O_4 , теряя массу; последний при ~ 900 °С переходит в CoO , что сопровождается резким эндотермическим пиком. Таким образом, если обжиг ограничен температурой 900 °С, то реакционная смесь содержит в основном Co_3O_4 , тогда как при более высокой температуре из соединений Co существует исключительно CoO , что подтверждается расчетами по потере массы.

В стехиометрических реакционных смесях, состоящих из Co_2O_3 / Co_3O_4 и Al_2O_3 , после уплотнения при 200 МПа и термообработки при различных температурах (500-1000 °С) содержание шпинели CoAl_2O_4 непрерывно растет.

При составлении смеси с 20 % избытком Co_3O_4 после ее обжига при 1000 °С получен мономинеральный продукт (рис. 2, табл. 1-3) чистого синего цвета.

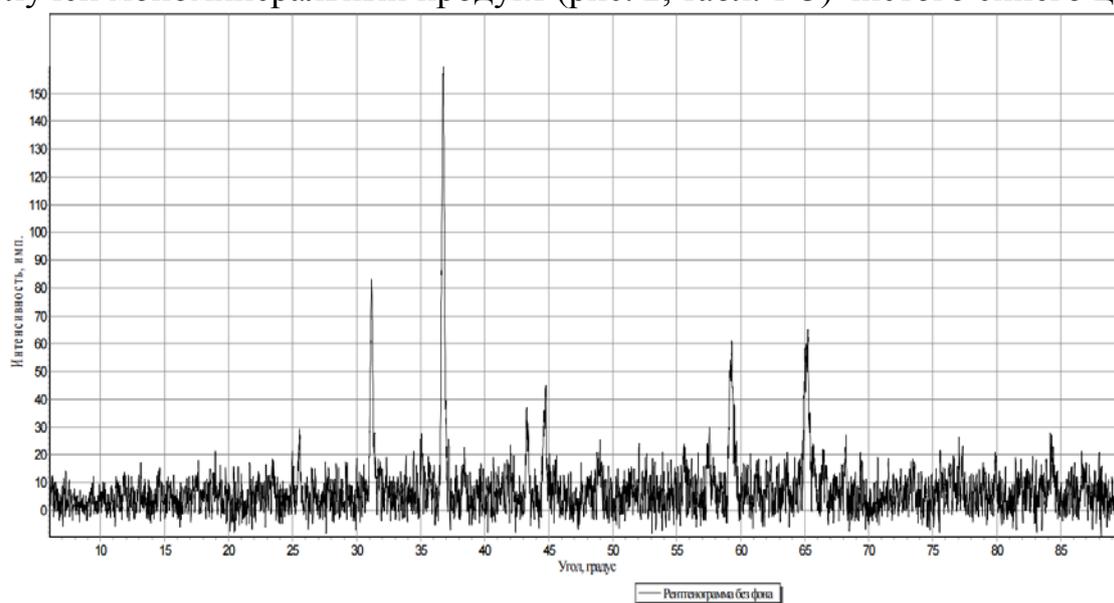


Рис. 2. Дифрактограмма синего пигмента на основе CoAl_2O_4

Авторская разработка

Анализ затруднен близким расположением линий, отвечающих оксидам Co_2O_3 , Co_3O_4 и шпинели CoAl_2O_4 . В связи с этим были сопоставлены интенсивности максимальных линий, составленных в сумме $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{Co}_3\text{O}_4) + \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ($2\theta = 36,7^\circ$); и менее интенсивных линий, которые точно соответствуют оксидам кобальта ($2\theta = 18,9^\circ$). Их значения приведены в таблице 2.

Отчетливо видно, что интенсивность максимального пика ($2\theta = 36,7^\circ$) с увеличением температуры обжига растет, что может быть связано с появлением шпинели CoAl_2O_4 . Это предположение подтверждается симбатным уменьшением пика, соответствующего чистому оксиду Co ($2\theta = 18,9^\circ$).

Цветовые характеристики полученных пигментов приведены в табл. 3.

Визуально пигменты, полученные обжигом различных оксидов кобальта с оксидом алюминия, включая смесь с избытком кобальтового компонента, кажутся практически одинаковыми, что логично, поскольку в процессе обжига все оксиды кобальта превращаются в CoO . Это подтверждается также количественной характеристикой параметров оттенков (табл. 3).



Таблица 1
Расшифровка дифрактограммы продукта обжига смеси Co_3O_4 и Al_2O_3
с 20 % избытком Co_3O_4 (200 МПа, 1000⁰С, 2 ч)

№	Фаза	2θ	I, имп.	I, %	D(hkl)
1	Al_2O_3	25.564	26.9	16.9	3.4817
2	Co_3O_4 CoAl_2O_4	31.180	77.2	48.4	2.8662
3	Al_2O_3	35.057	27.6	17.3	2.5576
4	Co_3O_4 CoAl_2O_4	36.760	159.4	100.0	2.4429
5	Al_2O_3	43.358	24.4	15.3	2.0853
6	Co_3O_4 CoAl_2O_4	44.700	34.4	21.6	2.0257
7	Al_2O_3	57.523	29.2	18.3	1.6009
8	Co_3O_4	59.149	49.2	30.9	1.5607
9	Co_3O_4 CoAl_2O_4	59.201	51.7	32.4	1.5595
10	Co_3O_4 CoAl_2O_4	65.178	52.6	33.0	1.4302

Авторская разработка

Таблица 2

Интенсивность пиков CoAl_2O_4

Температура обжига, °С	Система $\text{Co}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$		Система $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$		Система $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ с 20 % избытком Co_3O_4	
	I, имп., (2θ = 36,7°), (100%)	I, % (2θ = 18,9°)	I, имп., (2θ = 36,7°), (100%)	I, % (2θ = 18,9°)	I, имп., (2θ = 36,7°), (100%)	I, % (2θ = 18,9°)
700	125	18	127	20	137	?
850	136	10	135	16	153	18
1000	163	-	166	-	159	-

Авторская разработка



Таблица 3

Параметры оттенков пигментов, полученных обжигом смесей оксидов кобальта и оксида алюминия

Показатель	Параметры оттенка, %		
	$\text{Co}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Al}_2\text{O}_3+ 20 \% \text{Co}_3\text{O}_4$
R	0	10	19
G	51	54	54
B	102	89	84
C	100	100	98
M	87	80	78
Y	33	40	42
K	23	32	35

Авторская разработка

Заключение и выводы.

На основании данных, полученных с помощью дифрактометрического анализа определены оптимальные условия получения монофазного керамического пигмента синего цвета на основе алюмината кобальта CoAl_2O_4 .

Литература:

1. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. – М.: Стройматериалы, 2009. – 224 с.
2. Туманов С.Г., Пырков В.П., Быстриков А.С. Получение керамических пигментов шпинельного типа ряда $\text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ // Стекло и керамика. 1969. № 9. С. 30-31.
3. Радишевская Н.И., Чапская А.Ю., Касацкий Н.Г., Верещагин В.И. Алумотермический синтез кобальтсодержащих шпинелей // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. №1. С. 90-92.

References:

1. Maslennikova G.N., Pishch. Keramicheskie pigment [Ceramic pigments] (2002). Moscow: Stroymaterialy [Building materials]. 224 p.
2. Tumanov S.G., Pyrkov V.P., Bystrikov A.S. (1969) Poluchenie keramicheskikh pigmentov shpinelnogo tipa ryada $\text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ [The obtaining of spinel ceramic pigments of line $\text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$] in *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics]. No 9. P. 30-31.
3. Radishevskaya N.I., Chapskaya A.Yu., Kasatskii N.G., Vereshchagin V.I. (2011) Alumotermicheskiy sintez kobaltsoderzhashchikh shpinelei [Cobalt-containing spinels aluminothermic synthesis] in *Izvestia vuzov. Khimia i khimicheskaya tekhnologia* [Proceedings of institutes of higher education. Chemistry and chemical technology]. V. 54. No 1. P. 90-92.

Abstract. Introduction. Co-spinel has a wide application as a ceramic pigment. So, its physicochemical study and the synthesis optimization is an actual problem. Main text. Diffractometer data on the cobalt oxides state and during their interaction with alumina has been obtained. Summary and Conclusions. Using physicochemical methods, the optimal conditions of cobalt-containing ceramic pigment synthesis have been studied.

Key words: ceramic pigment, cobalt spinel, cobalt aluminate, solid-phase synthesis

Статья отправлена: 08.11.2018 г.

© Филатова Н.В.