

## Процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических пигментов со шпинельной фазой

© Радишевская Нина Ивановна<sup>1\*</sup> и Верещагин Владимир Иванович<sup>2+</sup>

<sup>1</sup> Отдел структурной макрокинетики. Томский научный центр СО РАН.

Пр. Академический, 10/3. г. Томск, 634021. Россия.

Тел.: (3822) 49-22-94. Факс: (3822) 49-28-38. E-mail: [maks@fisman.tomsk.ru](mailto:maks@fisman.tomsk.ru)

<sup>2</sup> Кафедра технологии силикатов и наноматериалов. Томский политехнический университет.

Пр. Ленина, 30. г. Томск, 634050. Россия. Тел./факс: (3822) 56-31-69. E-mail: [vver@tpu.ru](mailto:vver@tpu.ru).

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, алюмотермия, керамические пигменты, дисперсность, шпинель.

### Аннотация

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза синтезированы железо-, кобальт- и никельсодержащие пигменты шпинельного типа. Установлено, что в процессе синтеза окисление алюминия протекает стадийно: через алюмотермическую реакцию с оксидом переходного металла и прямое окисление алюминия. Состав соединений подтвержден рентгенофазовым, ИК-спектроскопическим, термогравиметрическим анализами, а также световой и растровой электронной микроскопией. Показано влияние исходного состава на процессы структурообразования, цветность и дисперсность получаемых пигментов.

### Введение

Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в технологических процессах получения тугоплавких соединений находит применение в производстве керамических и интерметаллических соединений [1]. Это алюминиды никеля и железа, используемые в производстве металлических конструкций, материалы для электроники, металлические сверхпроводники, керамические материалы и огнеупоры (нитриды, бориды и другие).

Методом СВС получены и тугоплавкие керамические пигменты шпинельного типа. Принципиальное отличие данного синтеза от других заключается в использовании внутренней химической энергии системы, что позволяет значительно снизить потребление электроэнергии.

Высокие температуры, быстрота протекания процессов и простота оборудования также являются достоинствами данного метода.

Ранее проводились работы по получению пигментов методом СВС, однако получаемые продукты в большинстве случаев формировались в виде плотных трудно измельчаемых спеков [2]. В связи с этим, представлял интерес осуществить синтез в таком режиме, который позволил бы получать пигменты в мелкодисперсном состоянии. Данная работа посвящена получению керамических железо-, кобальт- и никельсодержащих пигментов со шпинельной фазой методом СВС и изучению влияния различных добавок на их состав, структуру, цветность и дисперсность.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали оксиды металлов:  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Ni_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ . Порошок алюминия марки АСД-4 использовался в качестве энергетической добавки, позволяющей проводить синтез в волне горения. В качестве воспламенителя применялись таблетки  $NiAl$ , поджиг которых осуществлялся нихромовой спиралью [3].

Микроструктуру полученных образцов исследовали с помощью оптической микроскопии (*Unimet, Axiovert 200M*) и растровой электронной микроскопии – *CamtebaX*. На нем же проводили микрорентгеноспектральный анализ.

Термическое окисление веществ изучали на термоанализаторе *SDT Q-600* в интервале температур 25-1400 °С на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин. Максимальная температура взаимодействия измерялась вольфрам-рениевой термопарой.

Идентификацию полученных пигментов проводили при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре – *ДРОН-УМ1* (фильтрованное  $\text{Co K}\alpha$ -излучение) и инфракрасной спектроскопии в области 4000-400 $\text{см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрометре *Nicolet 5700* на приставке диффузного отражения в КВт. Дисперсный состав смесей определяли на установке (модель 029) для механического рассева на фракции в диапазоне 50-1000 мкм. Продолжительность разделения составляла 15 минут. Измерения гранулометрического состава пигментов после измельчения в шаровой мельнице в течение 30 минут проводилось методом динамического светорассеяния на приборе *ZETASIZER NANO ZS (Malvern «Mastersizer-2000»)*.

### Результаты и их обсуждение

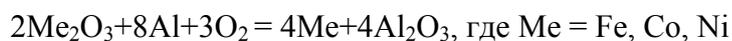
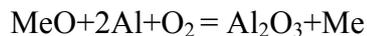
Шпинели стали традиционным материалом в производстве керамических красок широкой цветовой гаммы. Они способны выдерживать высокие температуры (~1300-1400 °С).

Используя в качестве исходного компонента порошок алюминия и оксиды алюминия, кобальта, железа, никеля, хрома, цинка, магния методом СВС можно получить высокотемпературные пигменты синих, зеленых, черных цветов. В системах  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  были синтезированы синие и зеленые пигменты. Для улучшения цветовых характеристик в исходную шихту вводились оксиды цинка и магния. Черные пигменты получены в системах  $\text{FeO-CoO-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1).

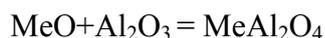
Табл. 1. Таблица составов пигментов

Пигмент (система)	Содержание, % масс.							
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Al	ZnO	CoO	NiO	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	MgO	FeO
$\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ (ультрамарин)	60.69	10.41	2.89	26.01	-	-	-	-
$\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ (ультрамарин)	53.03	9.09	13.13	24.75	-	-	-	-
$\text{ZnO-NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (зеленый)	39.19	9.04	13.07	-	19.10	19.6	-	-
$\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (зеленый)	45.1	10.4	-	-	22.0	22.5	-	-
$\text{FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (темно-коричневый)	45.35	10.46	-	10.46	-	22.67	-	11.05
$\text{FeO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ (черный)	53.57	9.18	-	11.74	-	-	-	25.51
$\text{ZnO-CoO-NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (сине-зеленый)	39.39	9.09	13.13	9.09	9.60	19.70	-	-

Основными реакциями, обеспечивающими СВС-процесс, являются реакции экзотермического окисления алюминия, реализующиеся через термитную реакцию и прямое окисление алюминия [4]:



В результате их протекания происходит разогрев исходных реагентов до температур ~1000 °С, выше которой начинается процесс синтеза самой шпинели, сопровождающееся также выделением тепла.

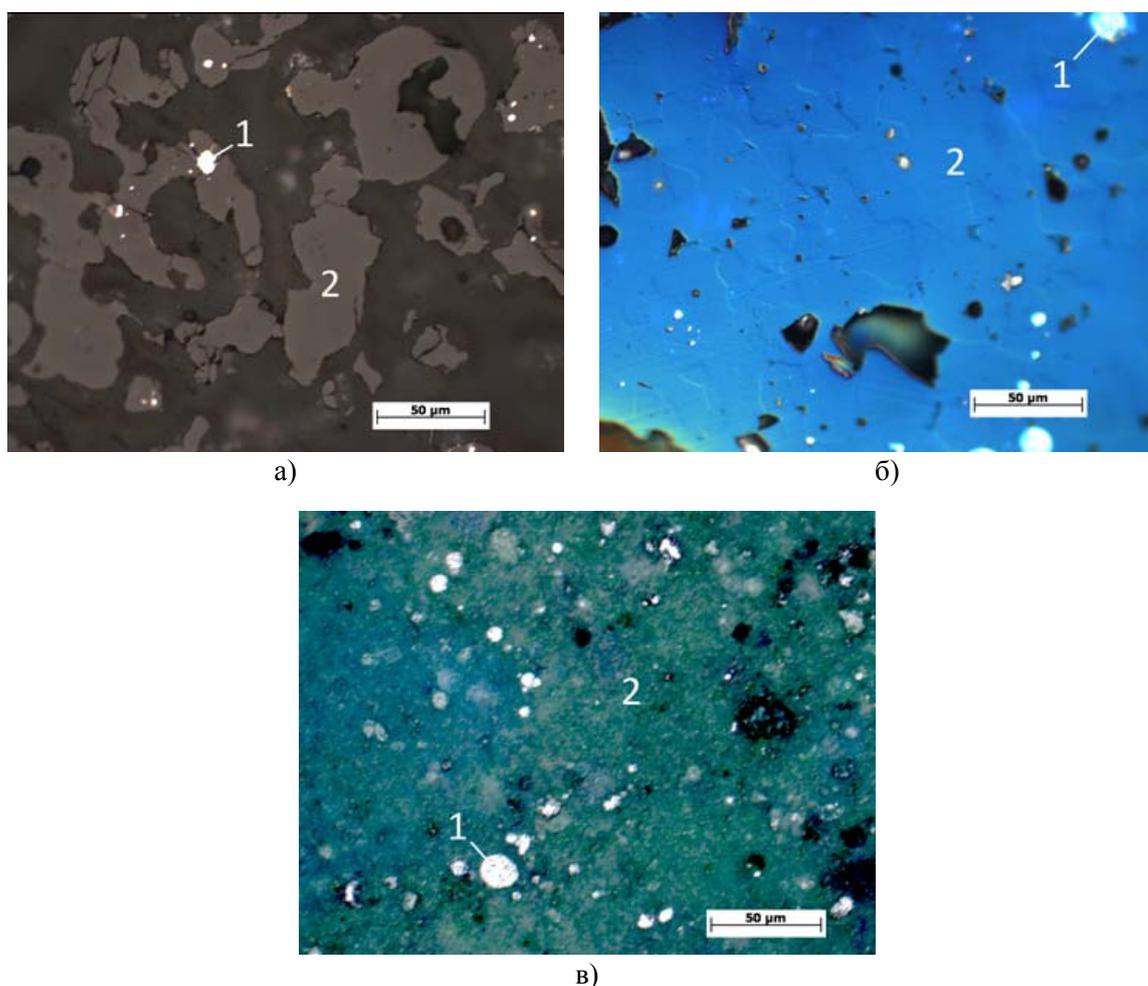


В продуктах синтеза, по данным рентгенофазового и микроанализов, присутствуют частицы кобальта и никеля, окруженные оксидной оболочкой (рис. 1). В железосодержащих пигментах металлическое железо не обнаруживается, что, по-видимому, связано с зафронтальными постпроцессами, в результате которых происходит окисление железа и образование шпинели.

Однако в системе  $\text{FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  присутствуют вкрапления металлического кобальта. На керамических изделиях, декорированных данными пигментами, дефект «металлизации» не наблюдается.

Большое влияние на хромофорные свойства при получении железосодержащих пигментов оказывает окислительно-восстановительная среда, изменяющая степень окисления и соотношение между  $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической координации характерна красная, коричневая и бурая окраски, для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  - в большинстве случаев бледно-зеленая окраска [5]. Чтобы достичь черной окраски пигментов в состав шихт совместно вводились оксиды кобальта и железа. В результате синтеза происходит образование  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , придающего черный цвет пигментам.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – устойчивый оксид, разлагающийся при температуре 1538 °С, однако при нагревании на воздухе он может окисляться до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , придавая пигментам коричневый оттенок [6].

Добавка оксидов кобальта способствует образованию алюмокобальтовой шпинели синего цвета, что совместно с образующимся в результате разложения  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  оксидом железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  сохраняет черный цвет до температур ~1400 °С. Известно, что коричневый цвет пигмента зависит от содержания в нем  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , однако в глазурах темно-коричневые пигменты системы  $\text{FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеют черный цвет.

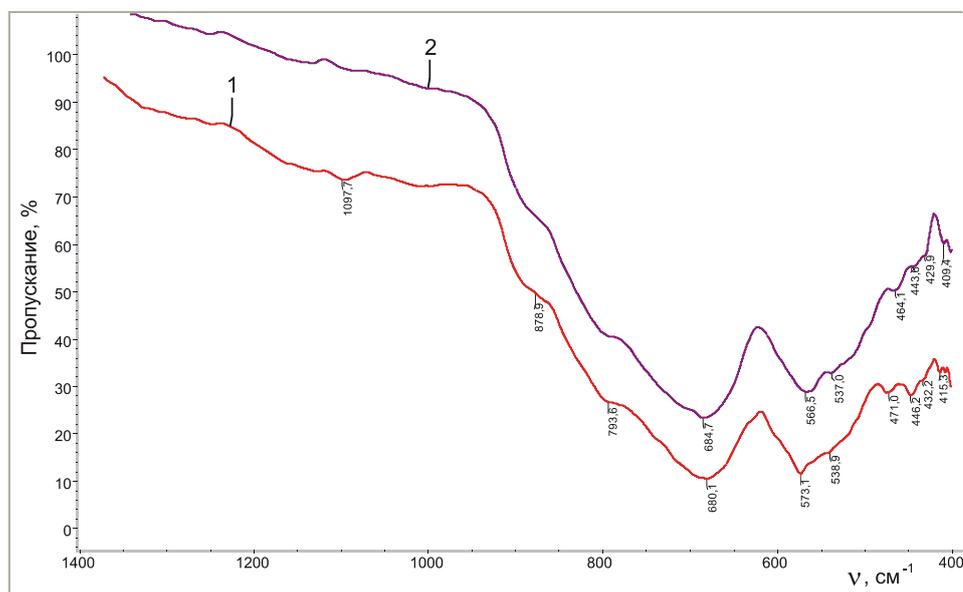


**Рис. 1.** Микроструктуры шпинельсодержащих пигментов: а) черный пигмент, система  $\text{FeO-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; б) синий, система  $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ ; в) зеленый, система  $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; где 1 – а) Co, б) Co, в) Ni; 2 – шпинель;  $\times 400$

Добавка в исходные компоненты оксидов цинка и магния уменьшает количество свободного оксида алюминия за счет образования шпинелидов цинка и магния, цвет при этом становится более светлым.

Анализ ИК спектров алюмокобальтовых пигментов в области  $1400\text{-}400\text{ см}^{-1}$  показал, что с увеличением содержания оксида цинка исчезают полосы поглощения при  $471.0$  и  $446.2\text{ см}^{-1}$ , характерные для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2).

Частоты колебаний октаэдрического алюминия [AlO<sub>6</sub>] и тетраэдрического кобальта [CoO<sub>4</sub>], характерные для шпинелей, проявляются при 566.5 и 684.7 см<sup>-1</sup> соответственно. Увеличивается полоса поглощения при 537.0 см<sup>-1</sup> тетраэдрически координированного цинка [ZnO<sub>4</sub>], при этом уменьшается колебание связи при 1097.7 см<sup>-1</sup>, относящееся к обращенной шпинели.



**Рис. 2.** ИК спектры пигментов системы ZnO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных СВС-методом, в области 1400-400 см<sup>-1</sup>: 1) содержание ZnO 2.9 % масс.; 2) ZnO 12.7 % масс.

Сходство параметров решетки синтезированных шпинелей способствует образованию между ними твердых растворов замещения. В системе NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются твердые растворы между алюмо- и хромошпинелями никеля.

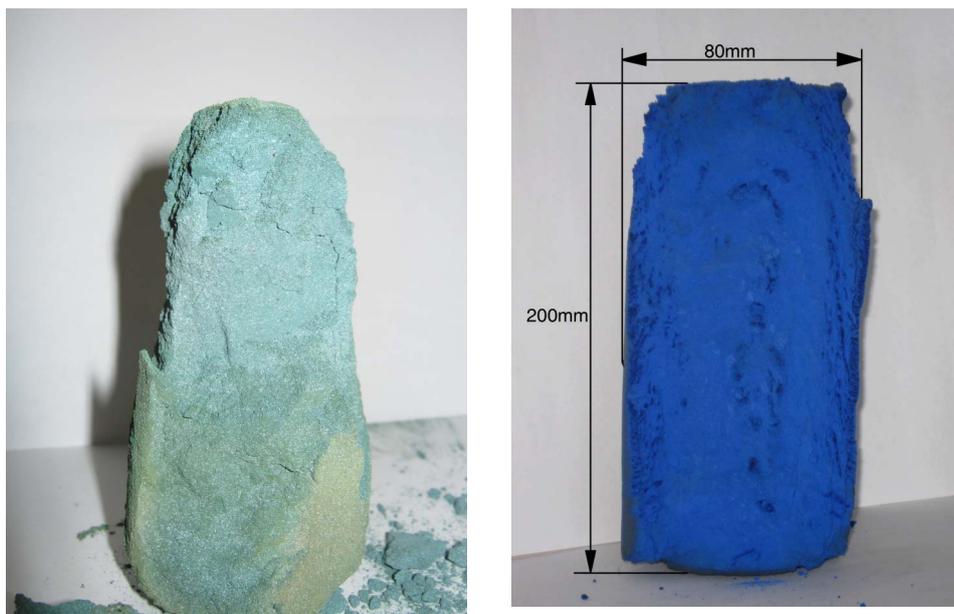
Оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, входящий в состав шихты никельсодержащего пигмента, способствует увеличению интенсивности протекающих процессов и образованию хромошпинелей цинка, никеля. При введении оксидов ZnO и MgO в результате синтеза между шпинелями, согласно микрорентгеноспектральному анализу, образуются твердые растворы состава Mg<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>Ni<sub>(1-x-y)</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Mg<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>Ni<sub>(1-x-y)</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Частичное замещение NiO на CoO приводит к образованию наряду с никелевыми кобальтовых шпинелей, в результате чего пигмент приобретает сине-зеленую окраску.

Существенным преимуществом данного метода является то, что конечный продукт получается в мелкодисперсном состоянии. Алюминий, использующийся в составе шихты для получения пигментов, при сжигании разрыхляет образец за счет своего окисления, сопровождающегося увеличением объема при переходе Al → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводит к изменению его пористости.

Из литературных данных известно, что при окислении алюминия в γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается увеличение объема на 38.57 об. %, однако при высоких температурах (~1100 °C) фазовый переход γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сопровождается его уменьшением на 8.0 об. %.

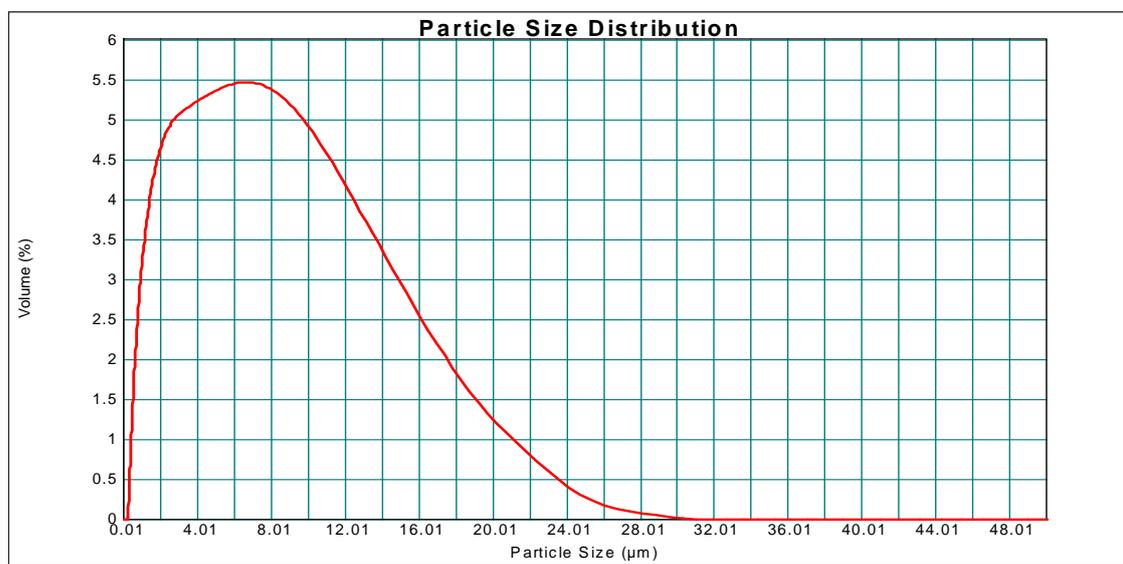
При разложении оксидов кобальта, никеля, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-модифицирующей добавки, используемой в качестве окислителя, выделяется кислород, также разрыхляющий образующиеся шпинелиды, что может приводить к затруднению процессов теплопередачи, изменять фильтрацию воздушной среды и сопровождаться уменьшением скорости фронта распространения волны, усложняя механизм горения.

Все пигменты, полученные СВС-методом, мелкодисперсные и проходят через сито №060 (рис. 3). Анализ синтезированных шпинелей после дезагрегации показал, что основной является фракция с размером частиц <50 мкм. Измельчение готового пигмента в течение 30



**Рис. 3.** Пигменты на основе никель- и кобальтсодержащих шпинелей, системы  $ZnO-NiO-Cr_2O_3-Al_2O_3$  и  $ZnO-MgO-CoO-Al_2O_3$

Это доказывают измерения гранулометрического состава методом динамического светорассеяния на приборе *ZETASIZER NANO ZS (Malvern «Mastersizer-2000»)* (рис. 4).



**Рис. 4.** Гранулометрический анализ пигмента (измельчение в шаровой мельнице 30 мин)

Синтезированные пигменты мелкодисперсны, термостойки, устойчивы к агрессивному действию расплавленной глазури и могут использоваться в составе надглазурных и подглазурных красок при декорировании фарфоровых и других керамических изделий.

## Выводы

1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов осуществляется за счет экзотермических реакций, в том числе окисления алюминия, протекающего через стадии: термитную реакцию алюминия с оксидом переходного металла и простое окисление алюминия. Добавки  $ZnO$ ,  $MgO$  улучшают цветовые характеристики пигментов.

**Полная исследовательская публикация** \_\_\_\_\_ Радишевская Н.И. и Верещагин В.И.

2. Разработанные составы получения железо-, кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинельного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза обеспечивают получение пигментов в мелкодисперсном состоянии с размером частиц < 50 мкм.
3. Пигменты можно применять для получения надглазурных и подглазурных красок. Включения металла в составе пигментов покрыты оксидной пленкой, в связи с чем при декорировании изделий эффект металлизации не наблюдается.

### **Литература**

- [1] Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: *ТОРУС ПРЕСС*. 2007. 336с.
- [2] Пат. №95103880 РФ. Байдельдинова А.Н., Черноглазова Т.В., Гладун Г.Г., Ксандопуло Г.И. Способ получения неорганического пигмента. опубл. 20.01.1997.
- [3] Патент №2305075 РФ. Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Шульпеков А.М., Чапская А.Ю., Верещагин В.И., Найбороденко Ю.С., Максимов Ю.М. Способ получения керамического пигмента цвета ультрамарина. опубл. 27.09.2007.
- [4] Радишевская Н.И., Чапская А.Ю., Касацкий Н.Г., Лепаква О.К., Китлер В.Д., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. Синтез никельсодержащих пигментов шпинельного типа в режиме горения. *Стекло и керамика*. 2009. №1. С.13-14.
- [5] Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. М.: *ООО РИФ «Стройматериалы»*. 2009. 224с.
- [6] Самсонов Г.В., Буланкова Т.Г., Бурькина А.Л., Знатокова Т.Н. и др. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: *Металлургия*. 1969. 456с.