

Изучение закономерностей фазовых превращений, происходящих при образовании керамических пигментов на основе высокомагнезиальных пород Карелии

Т.В.Попова, И.С.Инина
Институт геологии КарНЦ РАН,
Петрозаводск

Керамические пигменты – это жаропрочные неорганические соединения, окрашенные в различные цвета.

Окраска пигментов создается благодаря катионам переходных и редкоземельных элементов, входящим в их состав, и обусловлена поглощением света либо за счет d-d-переходов электронов, либо за счет переноса заряда.

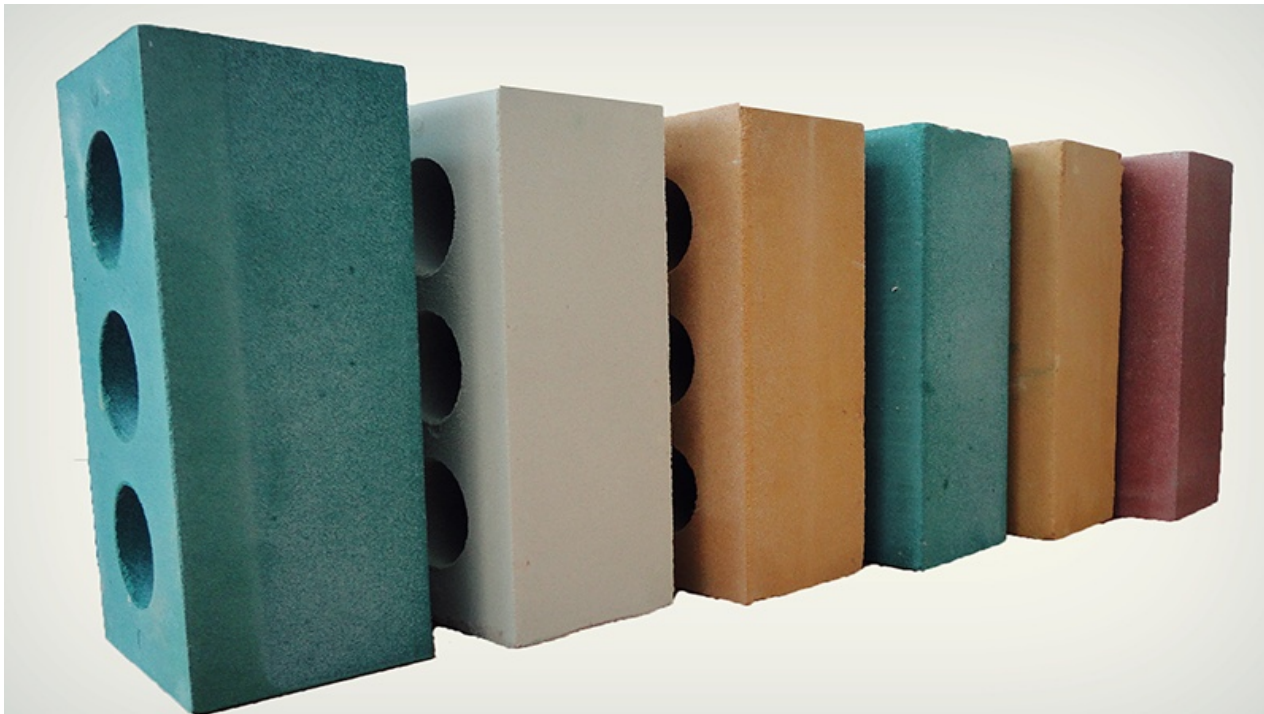
Для синтеза керамических пигментов в качестве хромофоров используют соединения, содержащие **Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu** и др. в разной степени окисления.

Использование: в производстве керамической плитки, фарфоровых изделий, изразцов, архитектурно-строительной керамики, сухих строительных смесей.

Обязательным требованием к керамическим пигментам является стойкость к воздействию высоких температур.

Способы использования керамических пигментов:

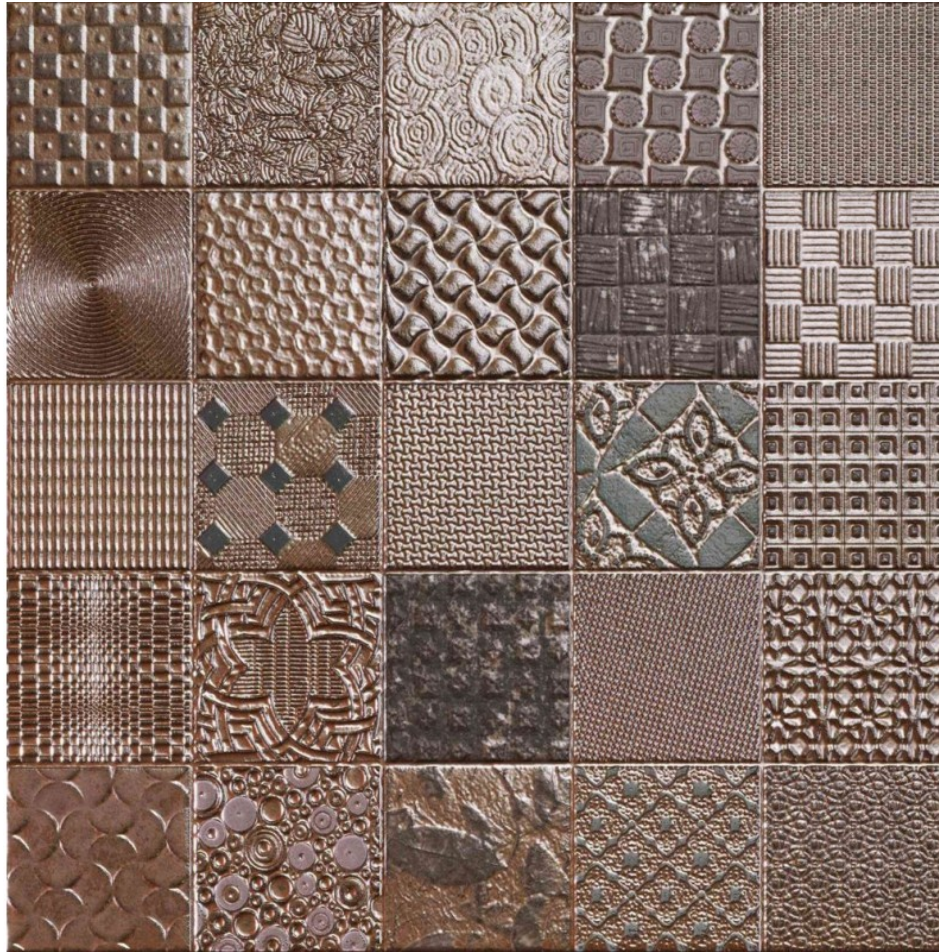
- введение в шихту для получения керамики (объемное окрашивание),



- нанесение надглазурных и подглазурных красок на керамику
(пример подглазурной кобальтовой краски)



Керамическая плитка



одна из областей активного использования керамических пигментов.

Прототип исследований

Производство керамических пигментов требует больших затрат, так как связано с высокотемпературным синтезом (1300-1400°C) и с необходимостью использовать дорогое, редкое, высокосортное сырьё, большей частью химреактивы, часть которых токсичны. Использование нетрадиционных сырьевых материалов - природного минерального сырья и техногенных отходов - позволяет снизить температуру синтеза пигментов, уменьшить затраты на производство, а также более полно и комплексно использовать промышленные отходы.

М.Б.Седельниковой с соавторами на основе магнезиально-силикатных минералов (диопсид, тремолит, тальк и др.) были получены керамические пигменты разнообразных оттенков коричневого цвета при использовании оксидов железа и марганца, а также зеленые и синие при использовании оксидов хрома и кобальта, соответственно.

(Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Керамические пигменты на основе природного и техногенного минерального сырья. Томск: Изд-во ТПУ, 2014. 261 с.)

Цель работы – для расширения сферы использования высокомагнезиального сырья Карелии в различных отраслях промышленности выполнить исследование возможности получения керамических пигментов на основе высокомагнезиальных горных пород Карелии - серпентинитов разного минерального состава.

Характеристика использованных проб

- Проба апоультрамафитовых серпентинитов Светлоозерского месторождения (СВС-4) состава (мас.%): антигорит – 79, магнетит – 13, магнезит – 8,
- Проба апокарбонатных серпентинитов из керна скважины Ветреного Пояса (ВП-1) состава (мас.%): брусит – 50, хризотил - 50.

Пробы предоставлены сотрудниками ИГ КарНЦРАН
П.В.Фроловым и А.Е.Ромашкиным.

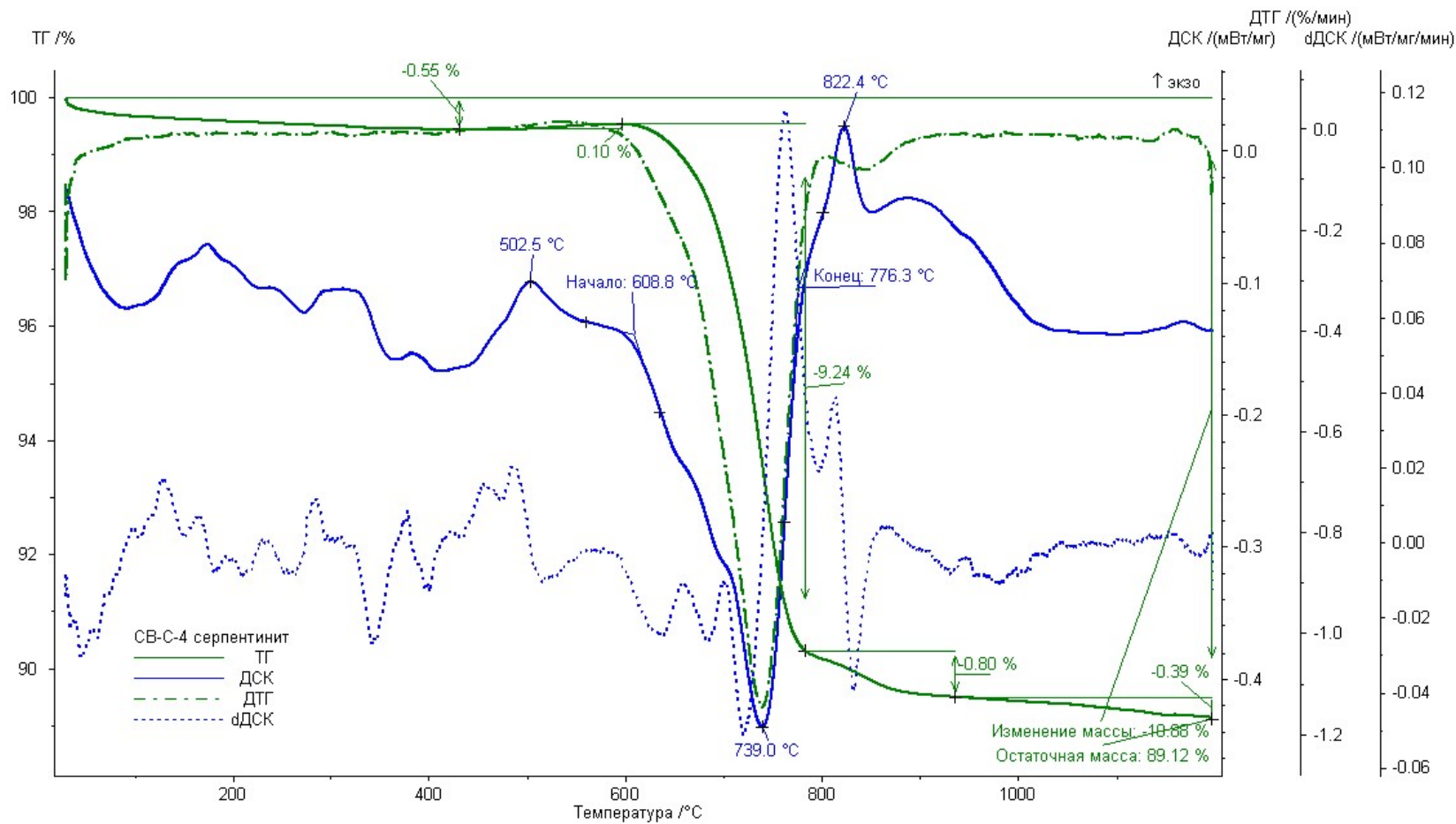
Методы исследования исходных проб и синтезированных материалов

- Оптическая и сканирующая электронная микроскопия,
- Химический силикатный анализ
- Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (дифрактометр ARL X'TRA с излучением $\text{CuK}\alpha$ в области углов $2\Theta=2-90$)
- Рентгеноспектральный микроанализ (микроанализатор INCA Energy 350 на базе сканирующего микроскопа VEGA II LSH).
- Термография (ДСК - ДТГ) в интервале температур 20-1200° (синхронный термический анализатор STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH, навеска массой 10 мг, скорость нагрева образцов 10°С/мин).

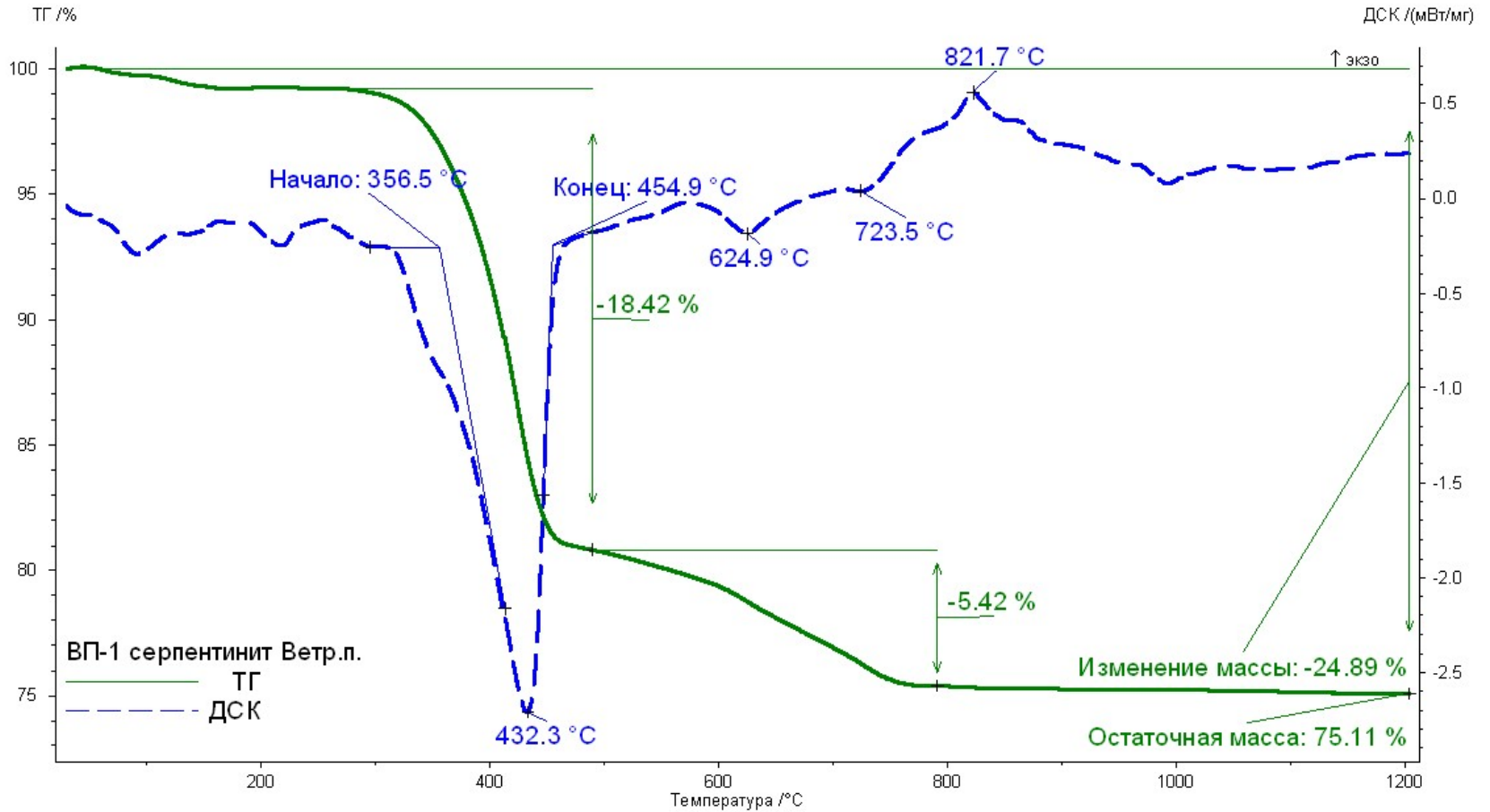
Минералы группы серпентина (лизардит, хризотил, антигорит)

Серпентины – минералы группы слоистых силикатов общей формулой $(\text{Mg,Fe})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Они состоят из двухэтажных слоев 1:1, образованных сочленением через общие атомы кислорода одной тетраэдрической сетки с одной октаэдрической. Следствием заселения октаэдров сравнительно крупными двухвалентными катионами является значительная несоразмерность октаэдрической и тетраэдрической сеток. Компенсация этой несоразмерности может осуществляться в плоских, цилиндрически изогнутых и волнообразных с попеременным направлением изгиба слоях. Соответственно выделяют три разновидности серпентина: лизардит, хризотил и антигорит.

Термограмма серпентинита СВС-4



Термограмма серпентинита ВП-1



Термографический анализ

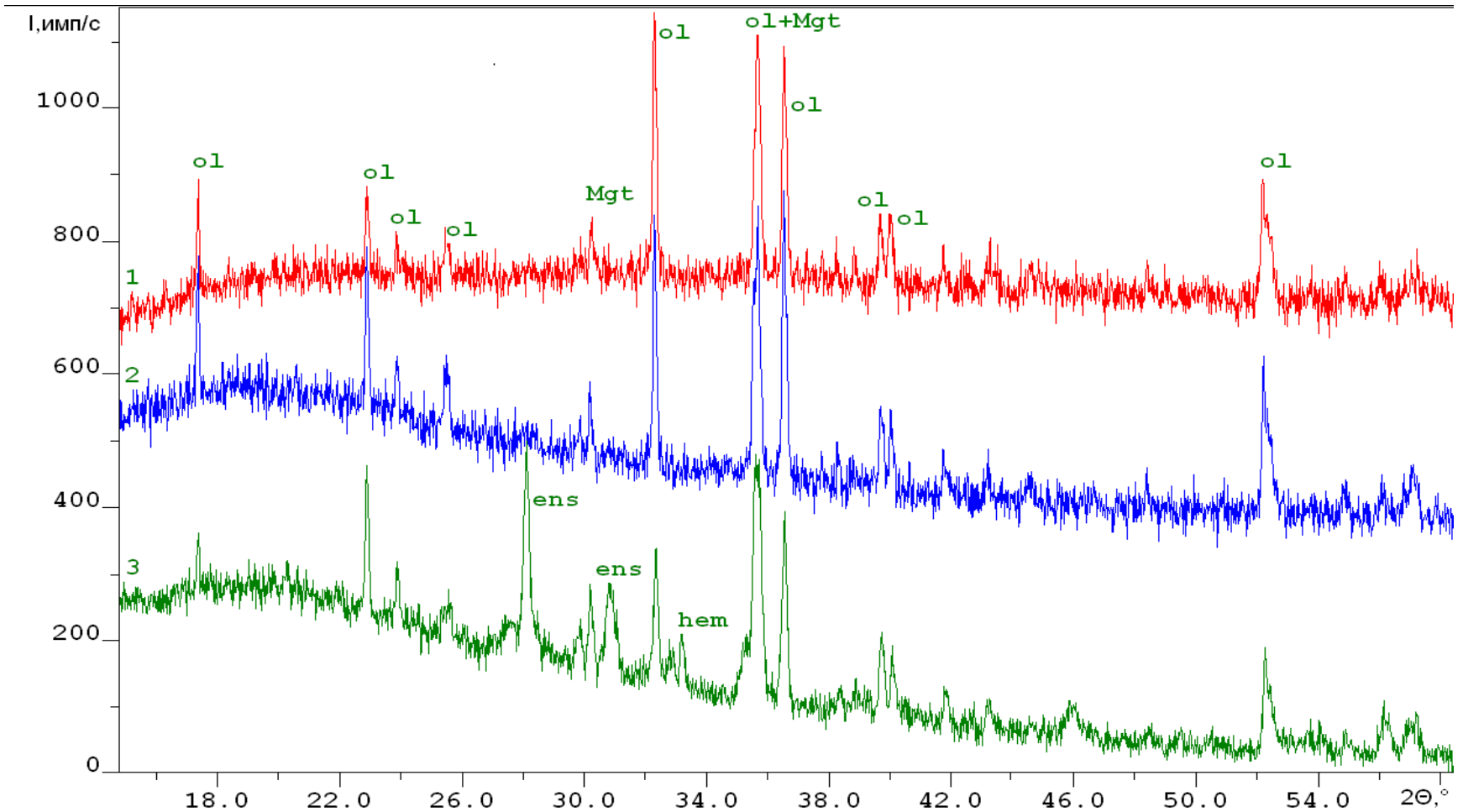
Как показал термографический анализ, разложение хризотила с выделением структурной воды происходит в области температур 600 - 625⁰С, антигорита - 700-740⁰С, после чего следует кристаллизация энстатита около 810-820⁰С. Кроме того, в области 350-430⁰С разлагается брусит (проба ВП-1), в области 450-500⁰С – магнезит (проба СВС-4).

Фазовый состав термообработанных образцов (T=1200°C)

Образец	Фазовый состав
СВС-4 холостая	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
СВС-4+5% Cr ₂ O ₃	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит, Cr ₂ O ₃
СВС-4+5% CoO	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
СВС-4+20% CoO	Оливин, магнетит
СВС-4+30% CoO	Оливин, магнетит
СВС-4+5% MnO ₂	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
СВС-4+20%MnO ₂	Оливин, немного протоэнстатита, магнетит
СВС-4+5% NiO	Оливин, протоэнстатит, гематит, магнетит
ВП-1 холостая	Оливин, периклаз, магнетит
ВП-1 +20% NiO	Оливин, оксид Ni-Mg, магнетит
ВП-1+20% CoO	Оливин, оксид Co-Mg, магнетит

Рентгенограммы пробы СВС-4 (T=1200°C)

1- добавка 30%CoO, 2 – добавка 20%CoO 3 – без добавок



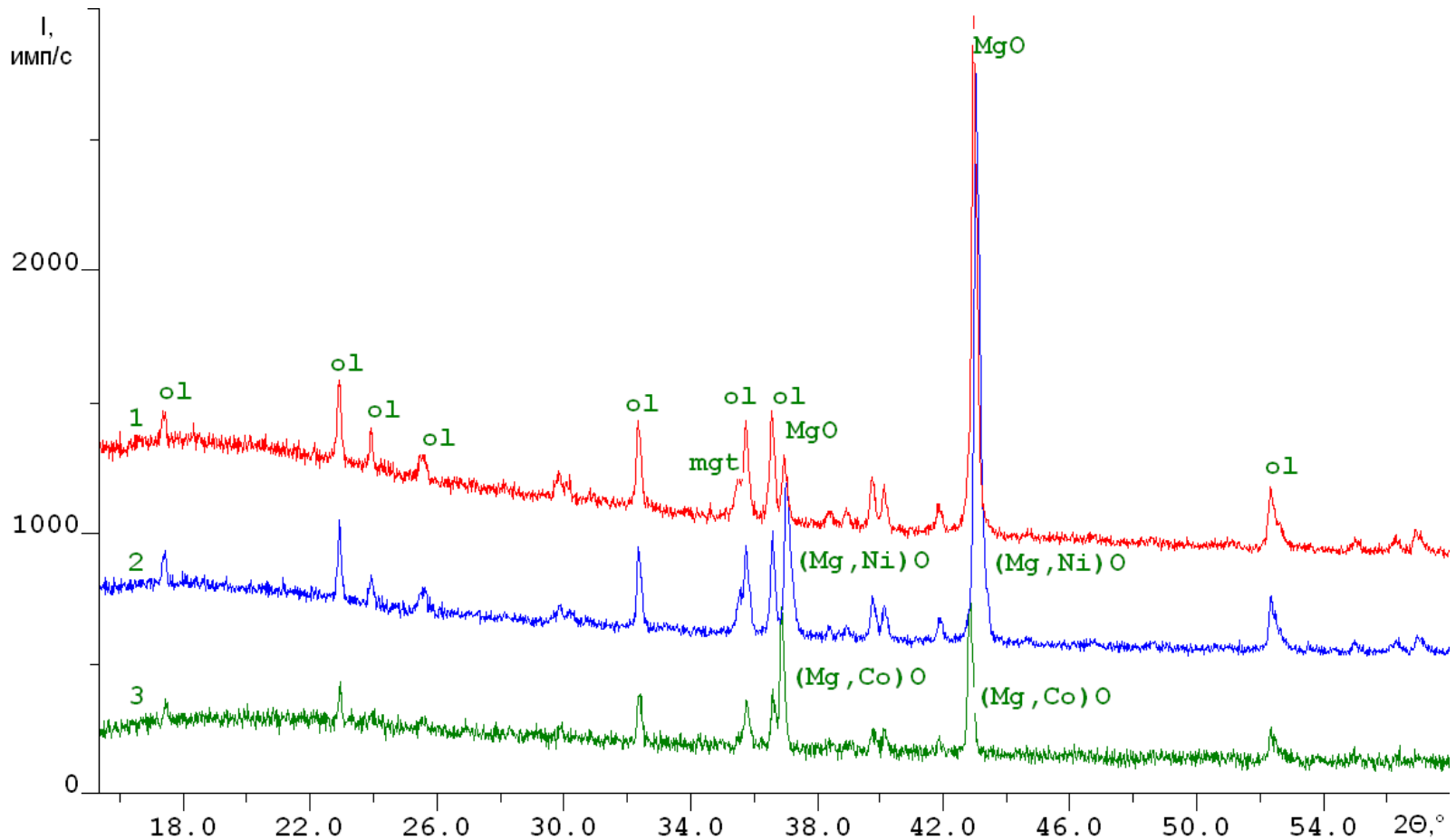
Параметры элементарной ячейки новообразованного оливина пробы СВС-4 (T=1200°C)

	$a \pm \Delta a, \text{Å}$	$b \pm \Delta b, \text{Å}$	$c \pm \Delta c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
СВС-4	4.741 ± 0.002	10.180 ± 0.003	5.969 ± 0.003	288.13
СВС-4 MnO ₂ 5%	4.743 ± 0.003	10.211 ± 0.006	5.981 ± 0.003	289.66
СВС4 NiO 5%	4.738 ± 0.004	10.178 ± 0.003	5.968 ± 0.002	287.84
СВС-4 CoO 5%	4.753 ± 0.001	10.200 ± 0.002	5.978 ± 0.001	289.83
СВС-4 CoO 30%	4.763 ± 0.001	10.229 ± 0.001	5.985 ± 0.001	291.6

Анализ параметров элементарной ячейки оливина показывает, что из серпентина с добавкой оксидов Co, Mn образуется оливин с большими значениями параметров элементарной ячейки, чем в холостой пробе, с добавкой оксида Ni – с меньшими. Наиболее сильно увеличивается параметр **b**, что является свидетельством образования единой оливиновой фазы из продуктов разложения серпентина и оксидов Co, Mn, в которой часть позиций магния занимают катионы Co, Mn соответственно, что приводит к увеличению параметров элементарной ячейки оливина.

Рентгенограммы пробы ВП-1 ($T=1200^{\circ}\text{C}$)

1 – без добавок, 2 – с добавкой 20% NiO, 3 - с добавкой 20% CoO).



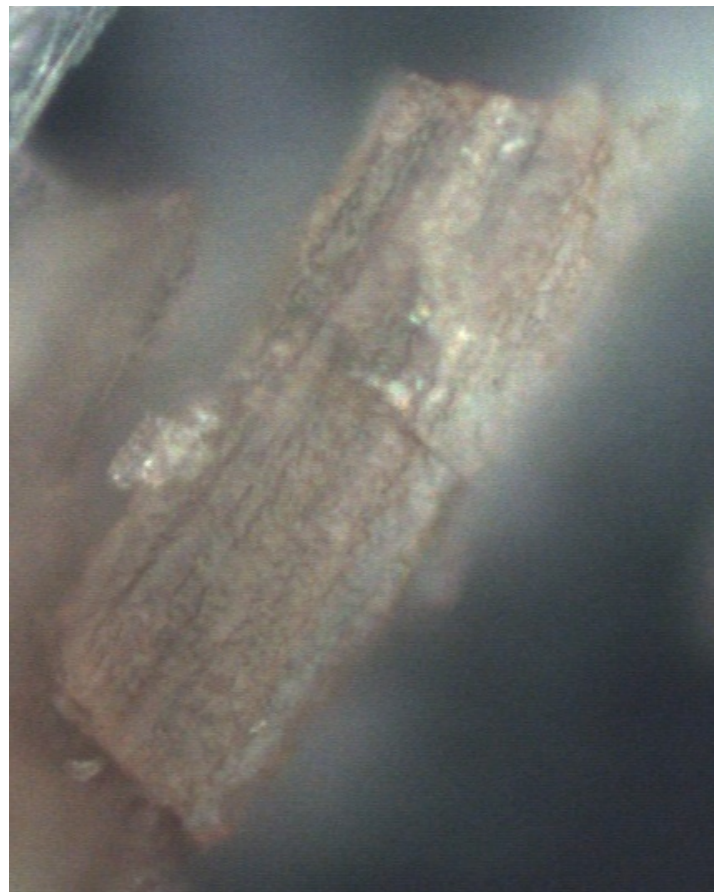
Параметры элементарной ячейки новообразованного оливина пробы ВП-1 ($T=1200^{\circ}\text{C}$)

	$a \pm \Delta a, \text{ \AA}$	$b \pm \Delta b, \text{ \AA}$	$c \pm \Delta c, \text{ \AA}$	$V, \text{ \AA}^3$
ВП-1	4.752 ± 0.001	10.200 ± 0.002	5.983 ± 0.001	289.98
ВП-1 CoO 20%	4.753 ± 0.001	10.203 ± 0.002	5.974 ± 0.001	289.69
ВП-1 CoO 13%	4.754 ± 0.001	10.208 ± 0.002	5.976 ± 0.001	289.69

Анализ параметров элементарной ячейки новообразованных оливинов (см. таблицу) в данном случае не выявил заметных различий между оливином холостой пробы и проб с добавкой оксида Co. Возможно, это связано с тем, что в холостой пробе фазовый переход аморфного энстатита в оливин происходит вследствие его реакции с оксидом магния, образовавшемся из разложившегося брусита, а в пробах с добавками оксида Co одновременно и с оксидом магния, и с CoO.

**Зерно Со-содержащего
оливина, синтезированного
на основе апокарбонатного
серпентинита.**

Фотография выполнена на
микроскопе Olympus
спектрометра
комбинационного
рассеяния Nicolet Almega XR
Реальная длина зерна –
около 3 мм.



Выводы.

1. На основе серпентинитов разного минерального состава могут быть получены керамические пигменты, основная хромофорная фаза которых имеет структуру оливина.
2. В керамических пигментах, полученных на основе апоультрамафитовых серпентинитов, окраска образуется за счет комбинации хромофорных фаз: оливина, содержащего введенные катионы-хромофоры, гематита, а также магнетита.
3. В керамических пигментах, полученных на основе апокарбонатных серпентинитов, основной хромофорной фазой является оливин, содержащий введенные катионы-хромофоры, также возможно образование дополнительных хромофорных фаз, образующихся за счет разлагающихся карбонатных минералов или брусита.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ !