

9. Fridrichova M., Gemrich J. Use of recycled concrete constituents as raw material components for producing Portland and belite cement clinker // *Cement International*. – 2006. – № 5. – P. 110–116.
10. Kojima Y., Yasue T., Arai Y. Hydrothermal synthesis of tobermorite from waste concrete // *Muki materia-ru*. – 1998. – № 5. – P. 306–313.
11. Краснов М. В. Эффективный неавтоклавный пенобетон с использованием отсевов дробления бетонного лома: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009. – 23 с.
12. Assal H. H. Utilization of demolished concrete in building materials // *Silicat Ind.* – 2002. – № 9–10. – P. 115–120.
13. Janssen D. J., Vandenbossche J. M., Koubaa A. Optimierter Einsatz von feinerzkleinertem Recyclingbeton in Schlackenzement // *ZKG International*. – 2007. – Vol. 60, № 3. – P. 1–8.
14. А. с. 492500 СССР, МКИ<sup>3</sup> C04B19/04. Вяжущее / Г. Т. Пужанов, А. П. Нелина. – № 2030274/29-33; заявл. 04.06.74; опубл. 25.11.75, Бюл. № 43.
15. Allahverdi A., Najafi Kani E. Synthesis and production of geopolymer cement from construction wastes // *Non-traditional cement & concrete: Proc. of 3<sup>rd</sup> International Symposium, Brno, june 10–12, 2008*. – Brno, 2008. – P. 35–42.
16. Mymrin V., Correa S. M. New construction material from concrete production and demolition wastes and lime production waste // *Construction and building materials*. – 2007. – Vol. 21, № 3. – P. 578–582.
17. Кривенко П. В. Синтез вяжущих с заданными свойствами в системе  $Me_2O-MeO-Me_2O_3-SiO_2-H_2O$ : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Киев, 1986. – 40 с.
18. Rakhimova N., Rakhimov R. Properties and structure formation of a stone of compositional slag alkaline bindings with siliceous mineral additives // *Proc. of XIII International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, july 3–8, 2011*. – Madrid, 2011. – P. 200.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЛАСТОНИТОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ ЗАКАЛКИ**

***М. Б. Седельникова (smb@tpu.ru), Н. В. Лисеенко, В. М. Погребенков, Томский политехнический университет***

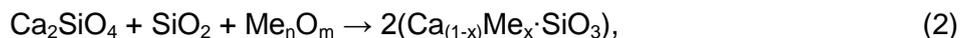
**Ключевые слова:** керамический пигмент, двухкальциевый силикат, цветовые характеристики, кристаллическая структура

**Key words:** ceramic pigment, dicalcium silicate, colour characteristics, crystalline structure

Получение керамических пигментов связано с высокотемпературным синтезом окрашенных жаростойких кристаллических веществ, таких как шпинели, гранаты, виллемит, циркон, корунд. Вхождение ионов-хромофоров в данные структуры обеспечивается диффузионными процессами при протекании твердофазных реакций в присутствии минерализаторов при температуре 1300–1400 °С. В случае использования в качестве исходных сырьевых материалов природных минералов либо отходов производства температура синтеза пигментов снижается на 200–300 °С, но при этом уменьшается количество ионов-хромофоров, встроившихся в синтезируемую структуру. Известно, что при повышенных температурах способность к изоморфному замещению в кристаллической структуре повышается [1]. При быстром охлаждении (закалке) обжигаемого материала можно зафиксировать высокотемпературное состояние структуры с большим количеством внедрившихся ионов-хромофоров.

В ходе исследований методом закалки получали волластонитовые пигменты с использованием природного волластонита и промышленного отхода – нефелинового шлама. Основным минералом нефелинового шлама, который в больших количествах хранится в отвалах и нуждается в переработке, является двухкальциевый силикат. Одно из решений проблемы утилизации нефелинового шлама заключается в получении широкого ряда декоративных материалов – керамических пигментов, ангобов, глазурей для крупнотоннажного производства изделий строительной и бытовой керамики. Составы перечисленных материалов следует разрабатывать с учетом химического состава основного компонента – нефелинового шлама, содержащего некоторое количество оксида железа  $Fe_2O_3$ . Химический состав исходных сырьевых материалов представлен в табл. 1. Был использован волластонит Слюдянского

месторождения с содержанием минерала в породе 96 мас. %. Пигменты синтезировали по реакциям (1) и (2):



где  $\text{Me}_n\text{O}_m$  – оксиды-хромофоры.

Т а б л и ц а 1

**Химический состав сырьевых материалов**

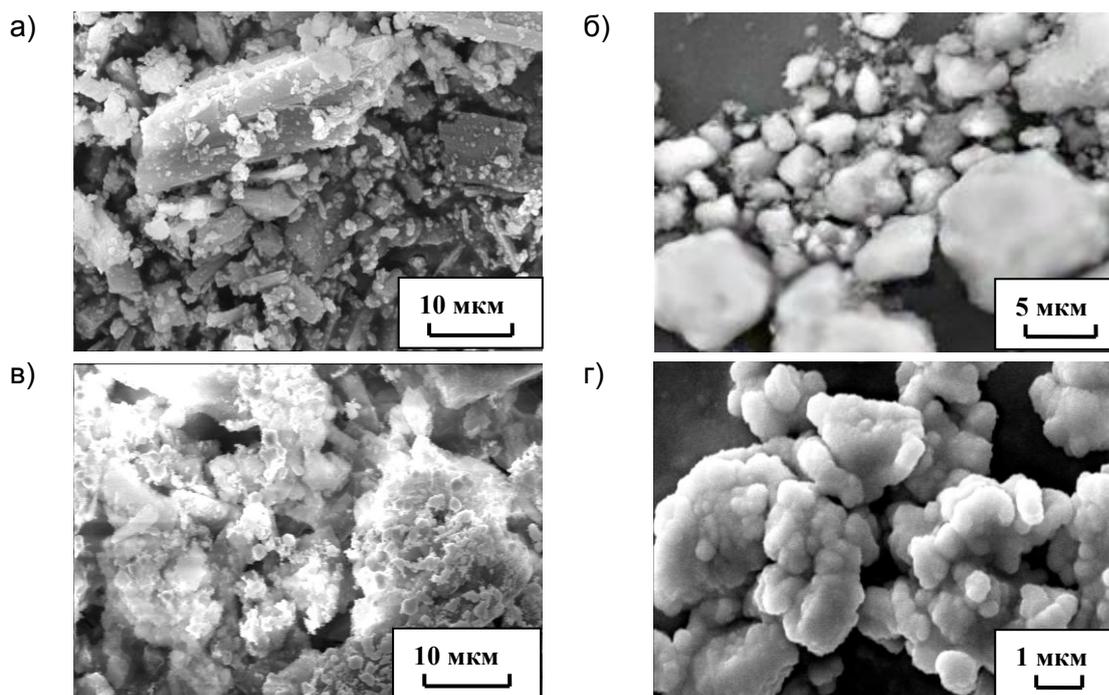
Сырье	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	R <sub>2</sub> O	MgO	п.п.п.
Волластонит Слюдянского месторождения	51,70	0,11	–	46,48	0,16	1,23	0,32
Нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината	29,12	3,67	4,55	53,20	3,06	1,45	4,96

В кислой среде как волластонит, так и двухкальциевый силикат способны аморфизироваться с образованием геля кремниевой кислоты по реакциям (3) и (4):



В результате гелеобразования исходные компоненты переходят в активное состояние, что дает возможность интенсифицировать процессы синтеза [2–4].

Образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips SEM 515. Для волластонита характерна цепочечная структура с кристаллами игольчатой, вытянутой призматической формы (рис. 1, а) [5]. В процессе гелеобразования кристаллы разрушаются, на микрофотографиях видны псевдоморфозы по исходному минералу (рис. 1, в). Агрегаты  $\beta$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> округлой формы, присутствующие на микрофотографиях исходного двухкальциевого силиката (рис. 1, б), после гелеобразования также разрушаются и образуют гелевидную массу (рис. 1, г). На микрофотографиях волластонитовых образцов, полученных из двухкальциевого силиката методом закалки (рис. 1, е), видны хорошо окристаллизованные частицы призматической, игольчатой, остроугольной формы. Волластонитовые образцы, полученные методом закалки из природного волластонита, менее окристаллизованные, однако на микрофотографиях фиксируется больше частиц характерной удлиненной формы (рис. 1, д).



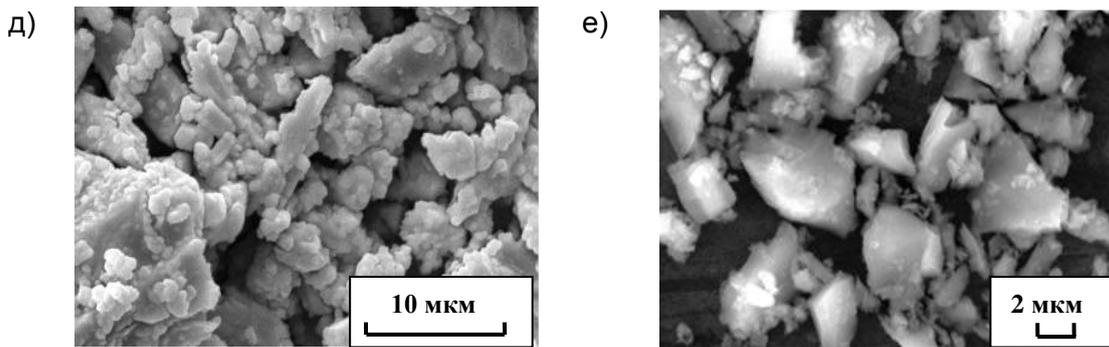


Рис. 1. Микрофотографии волластонита (а, в, д) и нефелинового шлака (двухкальциевого силиката) (б, г, е): исходных (а, б); после гелеобразования (в, г); после закалки (д, е)

Исследования фазового состава волластонитовых проб проводили рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-3М. Установлено, что при термообработке природного волластонита происходят изменения в его структуре, о чем свидетельствует изменение интенсивности дифракционных максимумов ( $d = 0,323, 0,297, 0,198$  нм) (рис. 2). При использовании гель-метода в процессе обжига аморфизированной массы восстанавливается исходная кристаллическая структура природного волластонита ( $d = 0,384, 0,331, 0,255$  нм). В волластонитовых образцах, полученных с применением метода закалки, идентифицируется аналогичная структура, но интенсивность некоторых характерных рефлексов выше. В волластонитовых пробах, полученных на основе двухкальциевого силиката методом закалки, образуется неравновесная, не до конца сформировавшаяся кристаллическая структура.

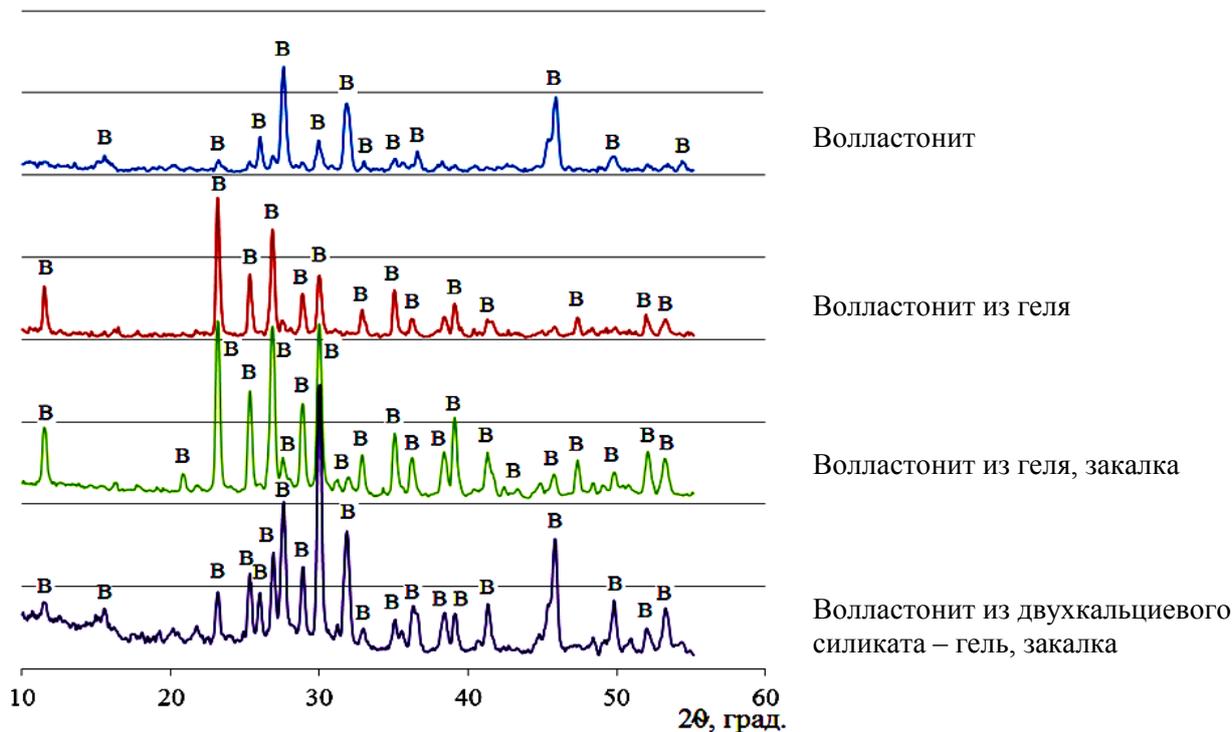


Рис. 2. Рентгенограммы волластонитовых проб ( $T_{\text{обж}} 1200$  °С; В – волластонит)

Образцы исследовали на спектрометре ИК-Фурье Nicolet 5700 (рис. 3). Наибольший интерес в спектрах поглощения метасиликатов представляет область  $750\text{--}550$   $\text{см}^{-1}$  – число частот в этой области позволяет судить о числе тетраэдров в периоде повторяемости цепочки. Так, в волластонитовой цепочке период повторяемости три тетраэдра [6]. ИК-спектр волластонитовой пробы, полученной из двухкальциевого силиката геле-методом, повторяет спектр поглощения природного волластонита, но в области  $750\text{--}550$   $\text{см}^{-1}$  вместо трех присутствуют

две полосы поглощения, что дает основание сделать вывод о наличии искажений в волластонитовой цепочке. Анализ ИК-спектра пробы, полученной методом закалки из волластонита, показывает, что формирование структуры не завершено. Полоса поглощения  $1098\text{ см}^{-1}$ , соответствующая асимметричным валентным колебаниям вдоль связей  $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ , смещается в длинноволновую область. Полосы поглощения в области  $900\text{--}990\text{ см}^{-1}$ , соответствующие симметричным валентным колебаниям вдоль связей  $\nu_s\text{ O-Si-O}$ , размыты. В диапазоне  $750\text{--}900\text{ см}^{-1}$  появляются новые полосы поглощения  $864$  и  $793\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие об образовании новых связей. В области  $750\text{--}550\text{ см}^{-1}$  наблюдаются четыре полосы поглощения, сдвинутые относительно полос в данной области на ИК-спектре исходного волластонита. На спектре поглощения волластонитового образца, синтезированного из двухкальциевого силиката методом закалки, в области  $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , как и на ИК-спектре двухкальциевого силиката, фиксируется широкая полоса поглощения при отсутствии явно выраженных максимумов поглощения. В области  $750\text{--}550\text{ см}^{-1}$  присутствуют четыре полосы поглощения, соответствующие симметричным валентным колебаниям вдоль связей  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ .

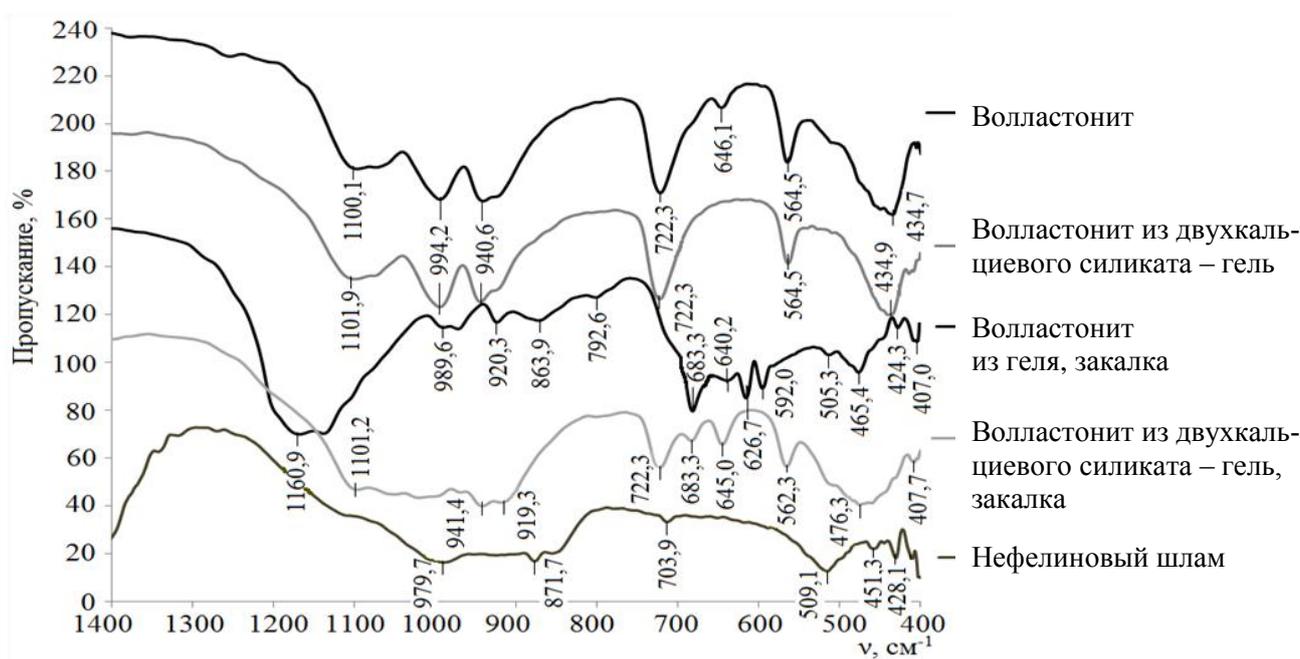


Рис. 3. ИК-спектры волластонитовых образцов ( $T_{\text{обж}} 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

В результате проведенных исследований методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что при восстановлении волластонитовой структуры в образцах, полученных с использованием метода гелеобразования и закалки, происходит формирование искаженной, неравновесной структуры.

Для получения окрашенных соединений в шихту вводили соли элементов 3d-подгруппы ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) в количестве 5–15 мас. % в пересчете на оксид и добавляли небольшое количество концентрированной соляной кислоты. Высушенный гель обжигали при температуре  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  с выдержкой 1 ч, после чего сразу же охлаждали пигменты в холодной воде. Керамические пигменты опробовали в надглазурных красках для декорирования керамических изделий. Цвет пигментов в красках стал ярче и насыщеннее.

Анализ цвета пигментов показывает, что кобальтовые и некоторые хромсодержащие пигменты, полученные методом быстрого охлаждения, обладают лучшими цветовыми свойствами, чем те, которые синтезированы по традиционной методике (табл. 2). Это подтверждают данные спектрофотометрического анализа, выполненного на спектрофотометре Cary 100 Scan.

Чистота тона кобальтовых и хромсодержащих пигментов, полученных методом закалки, выше, чем чистота тона пигментов с теми же хромофорами, синтезированных традиционным способом (табл. 3).

Цвет керамических пигментов и надглазурных красок

Номер пигмента	Цвет пигментов при обычном охлаждении (Т <sub>обж</sub> 1200 °С)	Цвет пигментов при быстром охлаждении (Т <sub>обж</sub> 1200 °С)	Цвет надглазурных керамических красок (Т <sub>обж</sub> 850 °С)
В 1 (Co <sup>2+</sup> )	Серый	Голубовато-серый	Серовато-синий
В 2 (Co <sup>2+</sup> )	Голубовато-серый	Синий	Синий
В 3 (Co <sup>2+</sup> )	Серый	Темно-синий	То же
В 4 (Ni <sup>2+</sup> )	Бежевато-серый	Бежевый	Бежевато-серый
В 5 (Ni <sup>2+</sup> )	Коричневато-серый	Коричневый	Коричневато-серый
В 6 (Ni <sup>2+</sup> )	То же	То же	Зеленовато-коричневый
В 7 (Cr <sup>3+</sup> )	Светло-зеленый	Светло-зеленый	Травянисто-зеленый
В 8 (Cr <sup>3+</sup> )	Зеленый	Травянисто-зеленый	Зеленый
В 9 (Cr <sup>3+</sup> )	Темно-зеленый	Темно-оливковый	Оливковый

Т а б л и ц а 3

Цветовые характеристики пигментов

Номер пигмента	Координаты цветности			Цвет	Длина волны λ, нм	Чистота тона Р, %
	x	y	z			
<i>Пигменты, полученные при обычном охлаждении</i>						
НШВ 1 (Co <sup>2+</sup> )	0,33	0,33	0,34	Серый	–	3
НШВ 2 (Co <sup>2+</sup> )	0,31	0,31	0,38	Голубовато-серый	482	5
НШВ 8 (Cr <sup>3+</sup> )	0,34	0,36	0,30	Зеленый	560	15
<i>Пигменты, полученные методом закалки</i>						
НВ 1 (Co <sup>2+</sup> )	0,32	0,33	0,35	Голубовато-серый	493	6
НВ 2 (Co <sup>2+</sup> )	0,30	0,32	0,38	Синий	489	10
НВ 8 (Cr <sup>3+</sup> )	0,33	0,37	0,30	Травянисто-зеленый	548	19

Таким образом, проведенные исследования показали, что применение метода закалки позволяет синтезировать пигменты с лучшими цветовыми свойствами, поскольку при быстром охлаждении в волластонитовой структуре остается больше встроившихся ионов-хромофоров, чем при использовании традиционной методики. Кроме того, сокращается время, затрачиваемое на обжиг пигментов. Кристаллическая структура пигментов, полученных методом закалки, представлена неравновесными продуктами, однако данные пигменты хорошо зарекомендовали себя в низкотемпературных красках при надглазурном декорировании керамических изделий. Синтезированные пигменты можно также применять в легкоплавких глазурах и стеклах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1973. – 288 с.
2. Семченко Г. Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. – Харьков: Бизнес Информ, 1997. – 144 с.
3. Седельникова М. Б., Погребенков В. М., Неволин В. М. Получение керамических пигментов на основе природного волластонита с использованием гель-метода // Стекло и керамика. – 2005. – № 1. – С. 25–27.
4. Седельникова М. Б., Погребенков В. М. Получение керамических пигментов со структурами диопсида и анортита с использованием гель-метода // Стекло и керамика. – 2006. – № 8. – С. 26–28.
5. Торопов Н. А., Булак Л. Н. Кристаллография и минералогия. – Л.: Стройиздат, 1972. – 504 с.
6. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: МГУ, 1967. – 190 с.