

文章编号: 1000-2278(2010)04-0591-05

用铬铁矿制备低成本 Cr-Fe-Ni-Cu 系无钴黑色色料的研究

陈宗玲 顾幸勇 胡克艳

(景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403)

摘 要

主要研究 Cr-Fe-Ni-Cu 系低成本无钴黑色色料, 考察铬铁矿加入量对色料呈色性能及平均晶胞参数的影响, 并且研究 L^* 值与平均晶胞参数、平均晶胞体积的关系。用全自动白度计和紫外可见分光光度计对色料分别进行色度和光谱反射率分析; 用 X-射线衍射仪对色料进行物相和晶形分析。实验结果表明: 铬铁矿取代氧化铬用量 10~30wt% 能得到一种呈色性能良好, 对可见光波段各单色光吸收均匀的低成本无钴黑色色料, 其色度指数 L^* 为 26.93~29.84、 a^* 为 0~2.91、 b^* 为 0.06~1.63。 L^* 值跟平均晶胞参数有关系, 随平均晶胞参数的增大而增大, 减小而减小。

关键词 Cr-Fe-Ni-Cu 系, 黑色色料, 铬铁矿, 呈色性能, 平均晶胞参数

中图分类号: TQ174.4+3 文献标识码: A

1 前 言

黑色陶瓷颜料为陶瓷生产中最重要的装饰材料之一, 赋予陶瓷产品端庄、典雅、高贵、别具特色而深受人们的喜爱。很多专家学者对黑色陶瓷颜料进行了深入研究^[1-5], 但在传统黑色色料中, 为了得到较为纯正的黑色调, 通常要加入氧化钴, 而氧化钴价格十分昂贵, 使得黑色颜料成本居高不下, 制约了黑色陶瓷产品的发展^[1, 6]。因此开发低成本的无钴黑色颜料成为黑色陶瓷颜料的发展趋势^[6]。本文主要研究 Cr-Fe-Ni-Cu 系统, 从中优化出黑色性能良好且生产成本低廉的配方, 为了进一步降低成本, 考虑用天然原矿铬铁矿取代配方中相应化工原料成分, 并研究取代量对色料性能的影响。

2 实 验

实验所用氧化物都是化工原料, 而铬铁矿其主要元素及含量为 Cr 49.11%、Fe 17.45%、Al 2.55%、Si 10.5%。

以 Cr-Fe-Ni-Cu 系黑色色料配方为基本研究对象, 采用干法工艺进行色料的合成。根据铬铁矿的各元素组成含量, 用铬铁矿取代配方中部分氧化铬和氧化铁化工原料, 研究不同取代量对色料呈色性能的影响, 各色料试样中 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 的量及铬铁矿取代的量和色度测试结果见表 1。采用北京康光仪器有限公司生产的 WSD-3C 全自动白度计对合成色料进行色度分析; 用尤尼柯仪器公司生产的 UV2800 扫描型紫外可见分光光度计对合成色料可见光波段反射率进行分析; 用德国生产的 D8 衍射仪对合成色料进行 X-射线衍射分析, 确定其物相。

3 实验结果分析与讨论

3.1 色料 XRD 及其呈色机理分析

样品都在 1230℃ 温度, 保温 1 小时的条件下煅烧而成, 所得样品 XRD 衍射图谱见图 1。将 1#、2#、3# 和 4# 样品的 XRD 图谱进行对比分析发现, 衍射图各衍射峰出现的位置大概一致, 出现的角度、衍射峰强度跟 d 值略有不同, 但都很接近, 说明铬铁矿的引入未生成新晶相, 样品主晶相基本一致, 根据加入

收稿日期: 2010-07-02

通讯联系人: 陈宗玲

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 1 色料配方及色度测试结果
Tab.1 The composition and chromacity of stains

样品号	Fe ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃ +CuO	Cr ₂ O ₃	铬铁矿	外观特征	L*	a*	b*
1	37.2	32.8	30	0	黑色	29.37	0.00	0.06
2	35.4	32.8	25	10	黑色	27.85	1.69	0.53
3	33.6	32.8	20	20	黑色	26.93	2.01	0.51
4	31.8	32.8	15	30	黑色	28.84	2.91	1.63

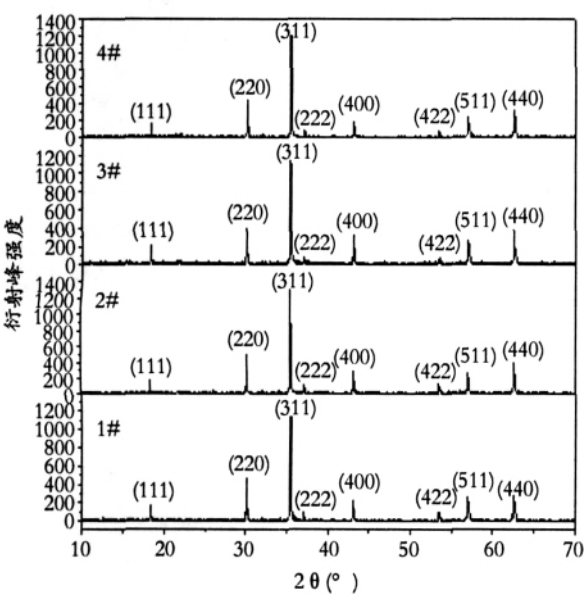


图 1 1#、2#、3#、4# 样品 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Samples #1-4

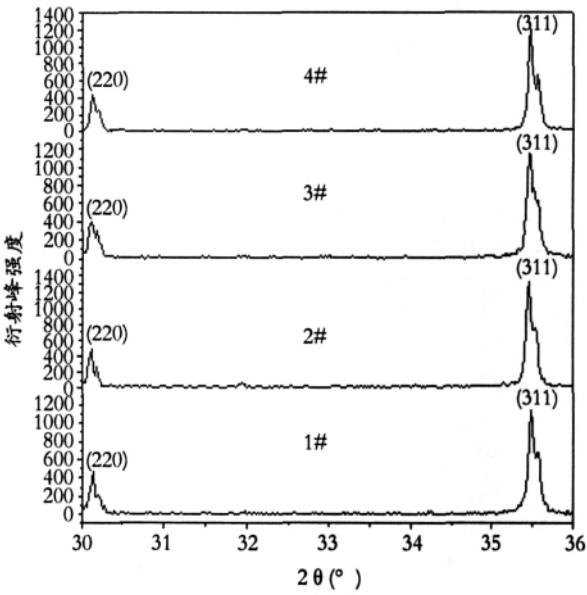


图 2 1#、2#、3#、4# 样品 XRD 局部放大图谱
Fig.2 Magnified XRD patterns of Samples #1-4

的原料成分和样品衍射峰,查阅相关卡片可以得出烧结后样品的晶相主要生成了由 NiFe_2O_4 、 NiCr_2O_4 、 FeFe_2O_4 、 CuCrFeO_4 等组成的混合尖晶石型晶相,即该黑色色料属于同晶混合型尖晶石色料^[7],把最强峰(311)、(220)放大(见图 2),可以看到一个衍射峰的地方其实是好几个距离相隔很近的峰迭加起来的,上面几种晶相的衍射线仅在此处有些不同,特征峰发生层叠现象,表明可能生成了复杂的多种尖晶石共存的情况。

对于 NiFe_2O_4 、 NiCr_2O_4 、 FeFe_2O_4 、 CuCrFeO_4 等尖晶石都是很好的深色或黑色晶体结构。根据文献[8],在每一类型中,各种颜料都有极好的化学和物理一致性,相互混合可以得到预期的中间色调,当多种深色或黑色的晶体按一定比例混合在一起时就能得

到黑色色料。

3.2 铬铁矿取代量对色料呈色性能的影响

引入铬铁矿能够降低 L^* 值(见图 3),铬铁矿取代氧化铬量越多, L^* 值越小,取代氧化铬 20wt%时, L^* 值最小。随后这种减小趋势略有减缓;引入铬铁矿对 a^* 、 b^* 值有一定程度的影响(见图 4、图 5),不引入铬铁矿的色料样品 a^* 、 b^* 值最小,当加入铬铁矿时, a^* 、 b^* 都有增大趋势,满足黑色色料的呈色要求,说明铬铁矿的加入影响到色料的色度指数。

由 1#~3# 样品光谱反射率曲线(见图 6)可以看出,该 Fe-Cr-Ni-Cu 系色料对 380~780nm 段的可见光各单色光的吸收率较高且均匀,因此不会出现无钴黑色色料常出现的泛红或泛绿的现象。引入铬铁矿提高了色料对可见光波段各单色光的吸收率,且随着铬

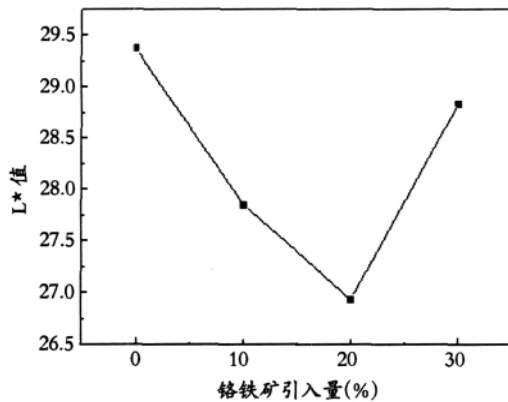


图 3 铬铁矿用量对 L* 值的影响

Tab.3 Influence of chromite content on L*

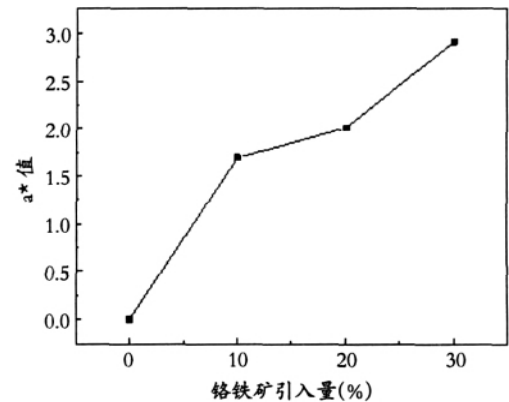


图 4 铬铁矿用量对 a* 值的影响

Tab.4 Influence of chromite content on a*

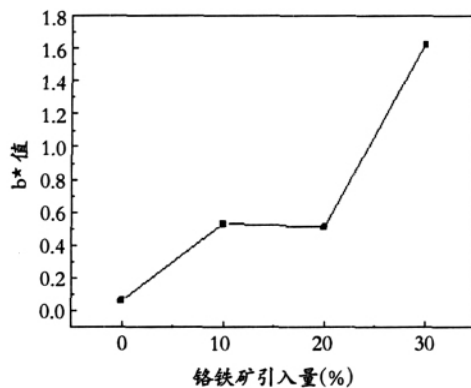


图 5 铬铁矿用量对 b* 值的影响

Tab.5 Influence of chromite content on b*

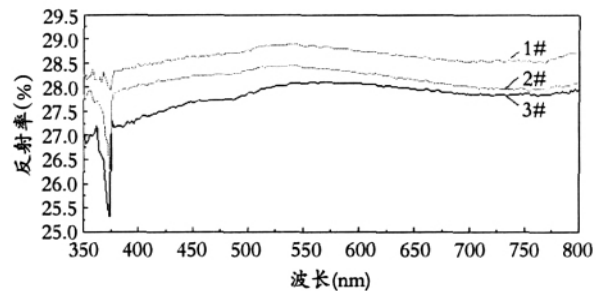


图 6 1#~3# 的光谱反射率曲线

Fig.6 Spectral reflectivity curves of Samples #1-3

铁矿引入量的增加,吸收率也略有增加,说明铬铁矿用做色料原料提高了色料的黑度值。

3.3 铬铁矿取代量对色料主晶相平均晶胞参数和晶胞体积的影响

从表 2 中可以看出随着铬铁矿引入量的增加,尖晶石平均晶胞常数和晶胞体积出现先减小,然后减小趋势略有减缓的情况。样品中尖晶石的晶格参数的变化可能主要是因为铬铁矿中杂质离子的固溶掺杂作用。杂质离子进入尖晶石氧四面体或氧八面体中,离子电价和半径的差异,改变了晶体中部分铬、铁、镍、铜离子的价态及其周围的配位环境,导致了晶格参数发生变化^[7-9]。以杂质离子 Al^{3+} 为例,由于铝离子半径 0.057nm 小于铬离子半径 0.064nm、铁离子半径 0.067nm、镍离子半径 0.078nm、铜离子半径 0.096nm^[10],当铝离子取代这些离子时必然会导致晶格参数的减小,但这种取代不是无限度的取代,铝离

子与铁离子、镍离子、铜离子的半径相对差都大于 15%,只能形成有限固溶体,当 4# 样品继续增加铬铁矿时其铝离子量也加大,但它并不能进入到晶格中,因此晶格参数出现了减小趋势略有减缓的情况,表现出来平均晶胞常数略为增大。

由于晶胞参数是影响色料的物理和化学性质及特征的主要原因^[11],平均晶胞参数和晶胞体积的变化必将引起色料呈色的改变。从图 7 的实验结果可看出,晶胞常数和晶胞体积的变化跟 L^* 值的变化规律一致,说明样品的 L^* 值和晶胞常数有关系,随晶胞常数的减小而减小,增大而增大。

出现这种情况原因可能是晶胞参数的差别导致尖晶石晶体中过渡金属离子与 O^{2-} 离子(如 Fe-O 键、Cr-O 键等)键长改变,而键长的微小改变将影响过渡金属离子所在的晶体场场强变化,从而改变 d 轨道分裂的能级间距,使吸收波长发生变化^[8-12]。晶胞参数和

表 2 1#、2#、3# 和 4# 样品的平均晶格参数和晶胞体积
Tab.2 Lattice constants and unit cell volumes of
Samples #1-4

样品	参数	a(Å)	V(Å ³)
1#		8.3298	577.9679
2#		8.3112	574.1048
3#		8.3099	573.8355
4#		8.3207	576.0757

晶胞体积减小导致中心离子跟配位场的相互作用增强,即晶体场强度变强,晶体场分裂能越大,导致离子吸收波长变短,原本某些离子 d→d 跃迁吸收的波长范围不在可见光波段($\lambda > 12400\text{\AA}$) 的也开始吸收可见光,从而引起对可见光吸收加强, L^* 值越小;同理,晶胞参数和晶胞体积增大导致中心离子跟配位场的相互作用减弱,即晶体场强度变弱,晶体场分裂能减小,导致离子吸收波长变长,原本某些离子 d→d 跃迁吸收的波长范围在可见光波段($\lambda = 3100 \sim 12400\text{\AA}$) 的也开始不吸收可见光,从而引起对可见光吸收减弱, L^* 值也大。

综合考虑确定铬铁矿取代量为 10~30wt%效果最好,既提高了色料的呈色性能,又降低了生产成本。

4 结 论

(1)在 1230℃温度下,保温 1 小时,制备出了一种性能良好对可见光波段各单色光吸收均匀的低成本 Cr-Fe-Ni-Cu 系黑色色料。色料呈现黑色主要是生成了混合尖晶石晶相。

(2)引入铬铁矿对呈色性能和平均晶胞参数、平均晶胞体积有影响,杂质离子导致平均晶胞参数和体积的变化,晶胞常数和晶胞体积的变化跟 L^* 值的变化规律一致。

(3)利用铬铁矿可以用于制备呈色性能较好的低

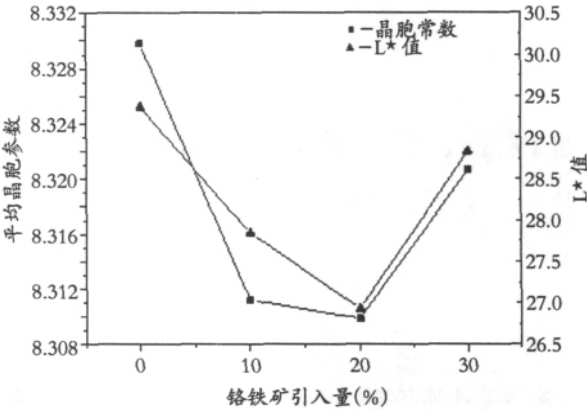


图 7 1#、2#、3#、4# 的平均晶胞参数 a 值与 L^* 的关系曲线
Fig.7 The curves of average lattice constant and L^* of the samples

成本 Cr-Fe-Ni-Cu 系无钴黑色色料,引入一定量的铬铁矿对提高黑色色料的黑度值有促进作用,用量控制在 10~30wt%最佳。

参 考 文 献

1 何代英.黑色陶瓷颜料的生产和应用.佛山陶瓷,2002,(4):4~5
2 徐杰等.黑色颜料的制备及其性能的研究.中国陶瓷,2004,(4):50~52
3 吴建峰,徐晓虹.Fe-Mn-Cr-Ni 系黑色料制备工艺的研究.陶瓷学报,1999,9
4 YYasumoto K. Production of new chromium pigments of the spinel type. Journal of Power Sources, 2001, 7
5 II. V. Pishch. Synthesis of pigments based on the CuO- Cr₂O₃- Al₂O₃ system by the precipitation method. Glass and Ceramics, 1999, 9
6 刘世明等.论黑色陶瓷色料的制备.陶瓷,2007,(5):32~35
7 张文丽.尖晶石色料的组成与结构.中国陶瓷,1997,7
8 王芬,张超武等.硅酸盐制品的装饰及装饰材料.北京:化学工业出版社,2004
9 张文丽.色料的呈色机理、生产及应用. Document Summary: 10~16
10 胡志强.无机材料科学基础教程.北京:化学工业出版社,2004
11 吴育全.氧化铬绿性状特征及生产工艺改进研究.重庆大学工程硕士论文
12 杨萍.陶瓷颜料颜色与结构关系的探讨.中国陶瓷,1998,34(6):18~20

STUDY ON PREPARING LOW-COST COBALT FREE BLACK CERAMIC PIGMENTS OF CR-Fe-NI-CU SYSTEM WITH CHROMITE

Chen Zongling Gu Xingyong Hu Keyan

(School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen Jiangxi 333403, China)

Abstract

A kind of low-cost cobalt free black pigments of Cr-Fe-Ni-Cu system is studied. Effects of chromite amount on the chromaticity and average lattice constant of pigments and the relationship between L^* value and the average lattice constant are investigated. The chromaticity of pigments was tested by digital whiteness meter and spectrophotometer, while phase structure and crystal form were identified by XRD. The experimental results show, by replacing 10~30 wt% chromic oxide with chromite, a good low-cost cobalt free black pigment was obtained, which could absorb all monochromatic light in visible light band homogeneously. It's a type of ceramic pigments with the following chromatic indexes: $L^*=26.93\sim29.84$, $a^*=0\sim2.91$ and $b^*=0.06\sim1.63$. The average lattice constant was closely related to L^* value. With the average lattice constant increasing, L^* value increased gradually.

Keywords Cr-Fe-Ni-Cu system, black pigment, chromite, chromatic performance, the average lattice constant