

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես  
Химический журнал Армении 75, № 1, 2022 Chemical Journal of Armenia

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.9.047.3.086.2  
DOI:10.54503/0515-9628-2022.75.1-7

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ЦИРКОНОВЫХ ПИГМЕНТОВ

В.В. БАГРАМЯН, А.А. САРГСЯН, А.А. КАЗАРЯН

Институт общей и неорганической химии им.М. Манвеляна НАН РА  
Армения, 0051, Ереван, Аргутян II переулок, дом 10  
E-mail: v\_bagramyan@mail.ru

Поступило 21.02.2022

Разработан микроволновый метод получения циркона и цирконовых пигментов ( $V\text{-ZrSiO}_4$ ,  $\text{Fe-ZrSiO}_4$  и  $\text{Pr-ZrSiO}_4$ ), на основе кремнеземсодержащих горных пород Армении (перлит, диатомит, кварцит и др.). Синтез силиката циркония и его легирование хромофорами проведено одновременным взаимодействием всех компонентов пигмента в условиях микроволнового нагрева реакционной смеси: водных растворов силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ), солей циркония ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) и хромофоров ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  получены из горных пород. Термообработку синтезированных силикатов для получения кристаллической структуры и наводки цвета проводили в микроволновой и электрической печах. В качестве минерализатора использована часть хлорида натрия, образовавшийся при синтезе шихт пигментов.

Установлено, что микроволновый синтез и микроволновая термообработка обеспечивают внедрение хромофора – ионов ванадия, железа и празеодима, в кристаллическую решетку циркона при более низких температурах и коротких временах, чем при традиционных способах получения этих пигментов.

Микроволновый синтез шихт цирконовых пигментов методом соосаждения из растворимых соединений циркония, хромофоров и силиката натрия перспективен, прост и экономичен.

Рис. 16, библи. ссылок 23.

Цирконовые пигменты отличаются ясной и разнообразной цветовой гаммой, дают богатую цветовую палитру. Благодаря специфич-

ческим свойствам, исключительной стойкости к действию высоких температур ( $1300-1400^{\circ}\text{C}$ ), расплавленных глазурей и флюсов [1-3], силикат циркония и пигменты на основе циркона ( $\text{ZrSiO}_4$ ) получили широкое применение в качестве поглотителей, обесцвечивающих агентов, катализаторов, наполнителей для красок, в производстве стекла, в области керамической промышленности, для тонкослойного хроматографического разделения смесей веществ, извлекаемых из биологических объектов и др. [1-6].

Высокий спрос цирконовых пигментов ограничен из-за высоких температур ( $1400^{\circ}\text{C}$  и выше) и длительности во времени синтеза и гомогенизации структуры.

Способы получения цирконовых пигментов различные: твердофазные, жидкофазные (золь-гель, гидротермальный), газофазные методы [4-16]. Цвет цирконовых пигментов обусловлен хромофорами, внедренных в кристаллической решетке циркона. Промышленный синтез пигментов осуществляют твердофазными реакциями: совместным сплавлением при высоких температурах солей, гидроксидов или оксидов с последующим прокаливанием смесей при  $800-1300^{\circ}\text{C}$  с добавлением минерализаторов ( $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{KF}$ ). Для синтеза цирконовых пигментов в качестве реагентов используют оксиды кремния, циркония и хромофоры. Образование циркона из  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  без минерализаторов, как правило, требует термической обработки при температурах около  $1500^{\circ}\text{C}$ . При твердофазном синтезе пигментов для внедрения атомов хромофоров в решетку циркона требуются достаточно высокие температуры и длительное время. При газофазном методе используют галогениды кремния, циркония, оксисоединения хромофоров, а при жидкофазных эти пигменты синтезируются из оксидов или солей циркония, кремния, хромофоров и кремнийорганических соединений.

С целью снижения температуры синтеза для получения гомогенной структуры и равномерного внедрения хромофоров в решетку циркона применяется золь-гель метод синтеза. В качестве исходных материалов используются чистые дорогостоящие материалы ( $\text{Si}$  и  $\text{Zr}$  алкоксиды, ацетаты, нитраты в водной и водно-этанольной смесях), при этом синтез отличается протяженностью во времени, поэтому для получения больших количеств пигментов (в промышленных масштабах) золь-гель метод неэкономичен. Газофазные методы синтеза силикатов экологически нецелесообразны, поскольку галогениды кремния ядовиты и взрывоопасны, а при синтезе образуются вредные газообразные побочные и промежуточные продукты. Более перспективными являются методы синтеза в водных растворах соединений циркония, хромофоров и силиката натрия.

Одной из важнейших задач современной неорганической химии и материаловедения является разработка новых методов синтеза веществ и использование дешевых продуктов. С целью снижения энергозатрат, сокращения времени синтеза, расширения сырьевой базы разработан новый микроволновый (МВ) метод получения цирконовых пигментов из кремнеземсодержащих горных пород Армении: перлитов, диатомитов, кварцитов и др.

МВ химия является перспективным направлением на пути развития научно-технического прогресса. МВ обработка имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными методами нагрева конденсированных сред (твердых тел и жидкостей): быстрота и малая инерционность нагрева, безградиентный нагрев материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия. При этом существенно снижаются энергетические затраты в сравнении с традиционными способами проведения физико-химических процессов [17-23]. МВ синтез является эффективным способом получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса.

Цель данной работы – разработка микроволнового (МВ) метода синтеза V-, Fe-, Pr-цирконовых пигментов и изучение их свойств.

### Экспериментальная часть

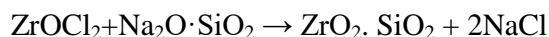
МВ методом в жидкой фазе синтезированы силикат циркония и комплексные шихты V - цирконового, Fe -цирконового и Pr –цирконового пигментов. Термообработкой шихт в условиях МВ нагрева получены циркон и цирконовые пигменты. Синтез силиката циркония и шихт пигментов осуществляли взаимодействием водных растворов исходных веществ при температурах 95-105°C и атмосферном давлении в бытовой микроволновой печи марки “CE1073AR” фирмы “Samsung”, переделанной для проведения химических процессов в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Мощность МВ печи – 600Вт, частота микроволн – 2,45 ГГц, время МВ нагрева реакционной смеси до температуры кипения составляет 2-3 мин. Высокотемпературную термообработку полученных продуктов осуществляли двумя способами нагрева: в электрической печи LHT 08/17 фирмы “Nabertherm” и в МВ печи “MAS 7000” фирмы “CEM”. Полученные пигменты подвергались измельчению в агатовой ступке, промывались горячей водой для удаления минерализатора и сушились. Проведены физико-химические исследования полученных продуктов.

**Методы анализа.** Количественное определение  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворах и в осадках проводили химическим

весовым, ацидиметрическим и спектрофотометрическим методами анализов. Спектрофотометрический анализ синтезированных и термобработанных образцов проводили на спектрофотометре ААС-1, РФА-порошковым методом на приборе “URD-63” в CuK $\alpha$ -излучении, а дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы до температуры 1500°C - на приборе “Дериватограф” венгерской фирмы MOM системы Q-1500. ИК спектры в области 4000-400см<sup>-1</sup> получены на спектрофотометре “SPEKORD-80K”, электронно-микроскопические исследования проведены на приборе FE - SEM, LEO1530. Коэффициенты диффузного отражения определены на спектрофотометре ФМШ-56М и SPECORD-M-40-UV VIS, светопропускание в области UV-VIS определены на спектрофотометре НАСН DR/4000U.

**Получение силиката циркония.** Синтезирован и изучены свойства циркона-матрицы пигментов. Взаимодействием растворов оксихлорида циркония и силиката натрия в условиях МВ нагрева синтезирован гидросиликат циркония. Для синтеза использовали оксихлорид циркония ZrOCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O марки “х. ч.” и раствор высокочистого метасиликата натрия Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>. Растворы силиката натрия получены из горных пород и очищены от красящих примесей по разработанному нами гидротермально-микроволновому методу (ГТМВ) [20]. В качестве сырья для получения растворов силиката натрия использовали диатомит Джраджорского месторождения, перлит Арагацкого месторождения и кварцит Шахназарского месторождения РА.

Количества исходных реагентов рассчитаны согласно реакции



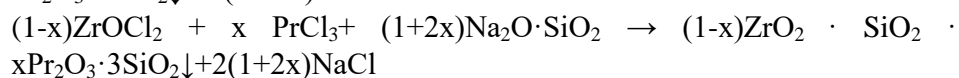
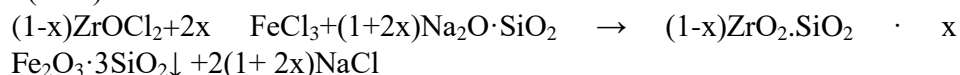
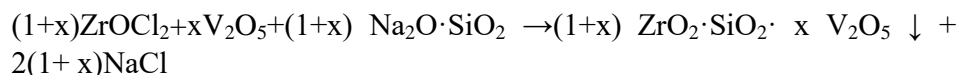
Приливание первых же порций ZrOCl<sub>2</sub> к раствору силиката натрия мгновенно приводило к образованию белого хлопьевидного осадка гидросиликата циркония.

Реакционную смесь при непрерывном перемешивании поддерживали в МВ печи. Условия синтеза: температура 95...105°C давление – атмосферное, время – 30 мин, рН среды - 7,0. Полученный осадок- гидросиликат циркония отфильтровывали и тщательно промывали от ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> горячей водой и высушивали до влажности 15...20%. После сушки проводили термообработку гидросиликата циркония в МВ печи при температурах 1000°C в течение 30 минут, а в электрической печи при температурах 880, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600· 1650 °C в течение двух часов. Для установления образовавшихся фаз проведены рентгенофазовые анализы (РФА) термообработанных образцов.

**Получение шихт V-ZrSiO<sub>4</sub>, Fe-ZrSiO<sub>4</sub> и Pr-ZrSiO<sub>4</sub> пигментов.**

Микроволновый синтез шихт цирконовых пигментов проводился методом соосаждения, одновременным взаимодействием водных растворов всех компонентов состава пигмента при температурах кипения (95-105°C) жидкой фазы и атмосферном давлении. Концентрация исходных растворов - по 0.5 М.

Для МВ синтеза шихты пигмента V-ZrSiO<sub>4</sub> использовали ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, порошкообразный V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> марки “ч.” и высокочистый раствор метасиликата натрия Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>. Синтез шихты осуществляли одновременным взаимодействием растворов и порошка V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, поддерживая pH среды 7. Шихта пигмента Fe-ZrSiO<sub>4</sub> синтезирована взаимодействием растворов ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub> марки “ч.” и Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>. МВ синтез шихты Pr-цирконового пигмента проводился взаимодействием растворов хлоридов циркония (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O), празеодима (PrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) и метасиликата натрия. (Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>). Количества исходных реагентов рассчитаны согласно уравнениям реакций:



Для достижения равновесия реакционные смеси выдержали 25-30 мин в МВ печи при непрерывном перемешивании при температуре кипения раствора, отфильтровали и осадок тщательно отмывали от ионов Cl<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup> горячей водой, после чего высушивали в МВ печи. Получены две партии образцов шихт: в первой части хлорид натрия (7-8%) оставили в осадке в качестве минерализатора, в другой – ионы Cl<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup> полностью промывали (содержание NaCl менее 0.5%). Таким образом, синтез шихт вышеуказанных цирконовых пигментов проводился одностадийно в условиях одновременного взаимодействия всех компонентов, содержащих цирконий, кремний и хромофоры-ванадий, железо или празеодим. Выбрано оптимальное содержание хромофоров: оно составляет 3% от массы циркона.

**Результаты и их обсуждение. Циркон.** Химический анализ показал, что состав полученного гидросиликата циркония соответствует формуле ZrSiO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O, влажность – 70...75 %, а после сушки - до 20%.

Результаты термического анализа высушенных образцов ZrSiO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O приведены на рис. 1. Эндотермические эффекты обусловлены постепенным удалением воды. Широкий температурный интер-

вал удаления воды указывает на то, что вода в синтезированных гидросиликатах находится в структурно неэквивалентных позициях. Как видно из приведенной термограммы и анализа кривых потерь массы образцов, в режиме непрерывного повышения температуры исследуемый образец вначале теряет адсорбционную воду, а химически связанная вода удаляется при более высоких температурах. Потеря массы образца вследствие удаления ОН групп происходит до температуры 1200°C. При высоких температурах на ДТА наблюдаются экзоэффекты, связанные с твёрдофазными превращениями, сопровождающихся кристаллизацией образцов.

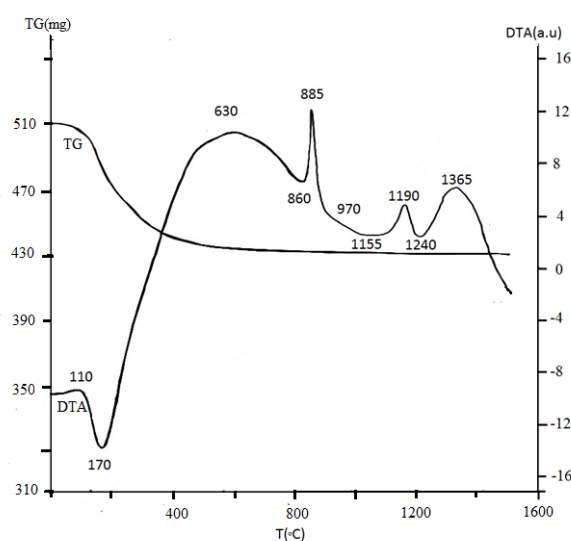


Рис. 1. ДТА гидросиликата циркония

Анализ рентгенограмм образцов, термообработанных при различных температурах, позволяет проследить за образованием кристаллических фаз и фазовыми превращениями при нагреве синтезированного силиката циркония. Сопоставление ДТА и РФА показывает, что экзотермический эффект при 885°C соответствует разложению аморфного силиката циркония с образованием кристаллической фазы тетрагонального оксида циркония. В температурном интервале 1100...1240°C образуется кристаллическая фаза циркона, что подтверждается РФА (рис. 2). Этим обусловлены ярко выраженные экзотермические эффекты при температурах 1190 и 1365°C (учитывая практически постоянный уровень массы образцов выше 1200°C). На диаграмме состояния безводной системы  $ZrO_2-SiO_2$  в исследованной области составов существует только одно бинарное соединение, образовавшееся при температурах выше 1300°C, состав которого соответствует формуле  $ZrSiO_4$ .

[15,16]. Отсутствие новых рефлексов на рентгенограммах, исключая образование новой кристаллической фазы, дает основание полагать, что экзоэффект в области 1240...1640°С с максимумом при 1365°С связан с уплотнением и стабилизацией структуры ранее образованного  $\text{ZrSiO}_4$  и уменьшением внутренней энергии системы. Как показали РФА образцов, при термической обработке гидросиликатов, синтезированных в условиях МВ нагрева, при температурах выше 1100°С основной кристаллической фазой является циркон-  $\text{ZrSiO}_4$ , который при 1650°С разлагается с образованием моноклинного  $\text{ZrO}_2$  и стеклообразного  $\text{SiO}_2$  (рис. 2).

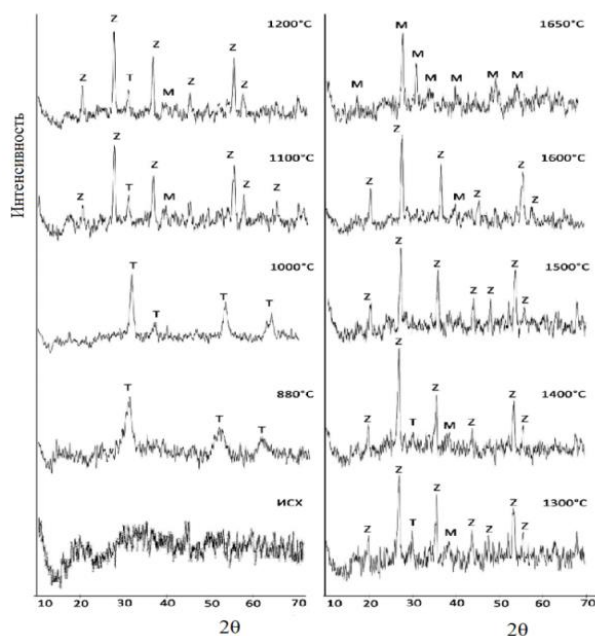


Рис. 2. Рентгенограммы термообработанных силикатов циркония (Z - циркон, Т – тетрагональный  $\text{ZrO}_2$ , М – моноклинный  $\text{ZrO}_2$ ).

ИК спектры (рис.3) синтезированных и термообработанных образцов гидросиликата циркония также показывают изменение структуры при термообработке. Полосы поглощения при 884, 970, 990, 1040, 1100  $\text{см}^{-1}$  (кривая 1, рис.3) обусловлены валентными колебаниями связей Si-O-Si и -O-Si-O- и свойственны кольцевым силикатам. В спектре термообработанного образца (кривая 3, рис.3) интенсивности поглощения валентных колебаний при 1103  $\text{см}^{-1}$  уменьшаются, а 1037  $\text{см}^{-1}$ , а 970  $\text{см}^{-1}$  исчезают, что обусловлено изменением энергий связей Si-O-Si и -O-Si-O- вследствие образования кристаллической структуры.

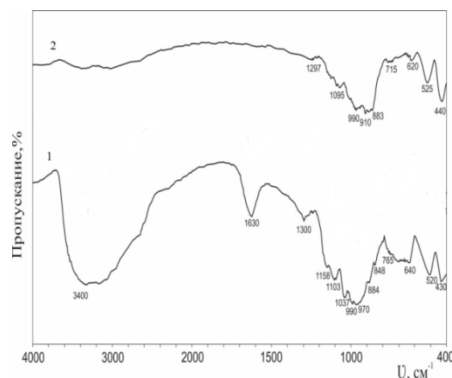


Рис.3.ИК спектры  $ZrSiO_4$ . 1-Синтез при  $105^\circ C$ , 2-Термообработка  $1200^\circ C$

Таким образом, МВ синтез силиката циркония способствует образованию циркона уже при температуре  $1100^\circ C$ , что намного ниже температуры получения циркона известными методами.

**Пигмент  $V-ZrSiO_4$ .** Синтезированные шихты  $V-ZrSiO_4$ ,  $Fe-ZrSiO_4$  и  $Pr-ZrSiO_4$  пигментов согласно данным физико-химических анализов, имеют следующие эмпирические формулы:  $ZrO_2 \cdot 0.03V_2O_5 \cdot 1.03SiO_2 \cdot mH_2O$ ,  $ZrO_2 \cdot 0.03Fe_2O_3 \cdot 1.06SiO_2 \cdot mH_2O$  и  $ZrO_2 \cdot 0.02Pr_2O_3 \cdot 1.04SiO_2 \cdot mH_2O$ . Они представляет собой аморфные мелкодисперсные вещества. Проведена термообработка шихт для получения пигментов. Для кристаллизации и получения ванадий-цирконового пигмента проводили термообработку шихты. Проведены сравнительные исследования термообработки шихты в МВ и электрических печах в температурном интервале  $600-900^\circ C$  с минерализаторами и без минерализатора. Пигменты красивого ясного бирюзового цвета получены в присутствии минерализатора. Результаты термического анализа и рентгенограммы термообработанных образцов и фотографии пигментов представлены на рис. 4, 5.

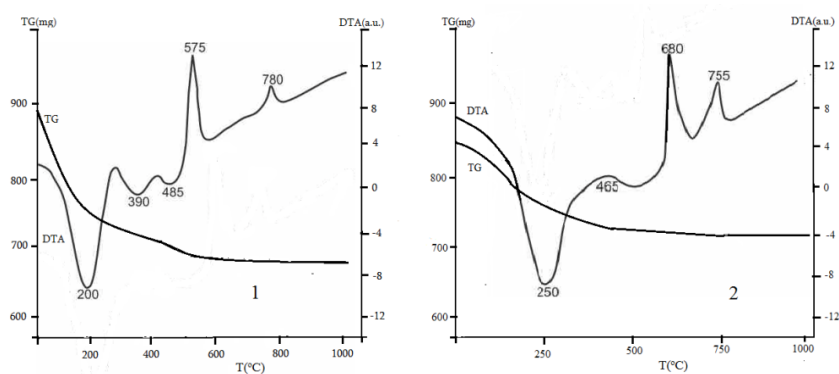


Рис.4. Термограммы шихты  $V-ZrSiO_4$  пигмента: 1 – с минерализатором, 2 – без минерализатора.



Сопоставление и анализ данных рентгенограмм и термограмм показывает, что глубокий эндотермический эффект с максимумом 200 и 250°С соответствует удалению кристаллизационной воды. Экзоэффекты на термограммах (рис. 4) при 575°С и 680°С обусловлены фазовыми переходами – при термообработке образуется тетрагональный диоксид циркония, который при дальнейшем повышении температуры переходит в моноклинную модификацию (рис.5). В присутствии минерализатора образование кристаллических фаз и фазовые переходы наблюдаются при более низких температурах. Экзоэффекты с максимумами при температурах 780°С и 755°С можно объяснить образованием легированного ванадием циркона. Очевидно, что кристаллизация в условиях микроволнового нагрева с минерализатором идет быстрее, и при 800°С образуется кристаллический циркон. Кристаллизация циркона с минерализатором завершается при температурах на 200-300°С ниже по сравнению с традиционными способами [2]: уже при 700°С получается пигмент бирюзового цвета (рис.5, фотографии). В микроволновой печи эти процессы идут быстрее: за 30 мин получается тот же результат, что и за 2 часа в электрической печи.

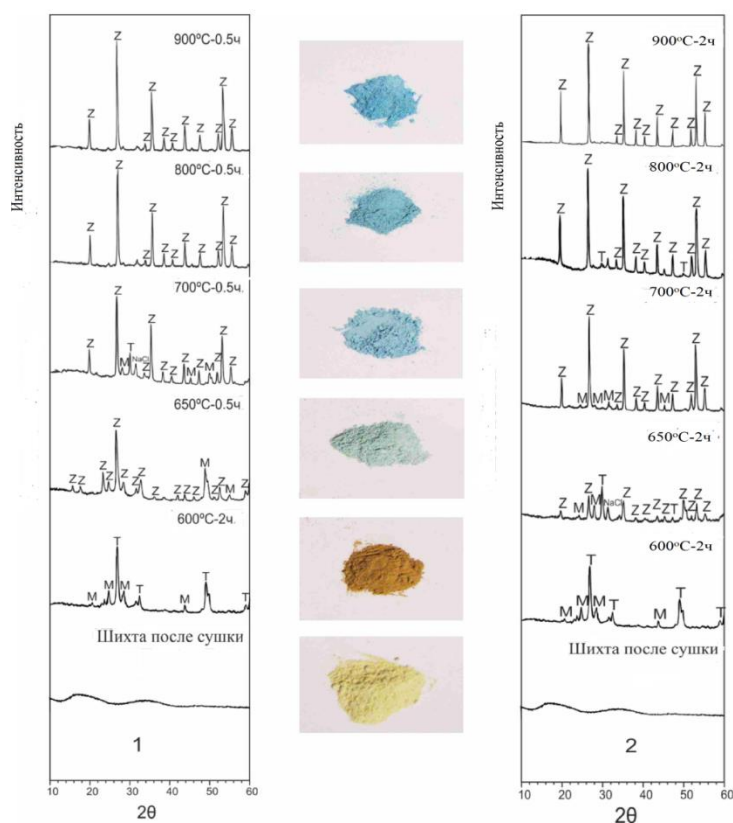


Рис.5.Рентгенограммы и фотографии термообработанных шихт V-ZrSiO<sub>4</sub> пигмента с минерализатором в МВ (1, время термообработки – 0,5 ч). и электрической (2, время термообработки – 2 ч) печах.

При термообработке шихты без минерализатора также образуется кристаллическая структура циркона, но цвет не меняется (рис. 6). Низкая температура образования циркона объясняется тем обстоятельством, что  $V_2O_5$  играет роль минерализатора и не внедряется в кристаллическую решетку циркона. Термообработка с минерализатором NaCl обеспечивает внедрение хромоформа-ионов ванадия в кристаллическую решетку циркона. Наличие минерализатора NaCl приводит к образованию кристаллической фазы  $ZrSiO_4$  при  $700^\circ C$  и обеспечивает требуемые параметры цвета. Циркон является основной кристаллической фазой (97.0 масс. %), и цветовой тон соответствует ясному бирюзовому цвету.

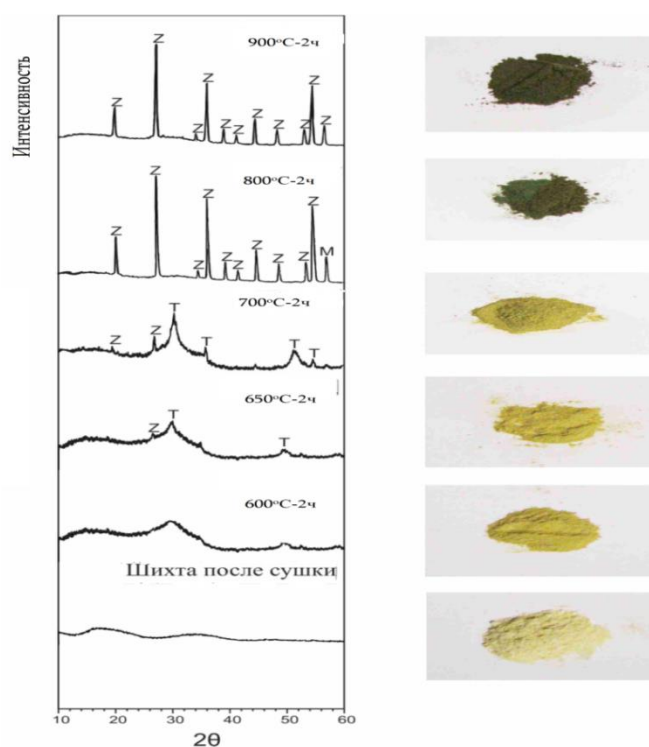


Рис.6. Рентгенограммы и фотографии термообработанных шихт без минерализатора  $V-ZrSiO_4$  пигмента в электрической печи. Время выдержки – 2 ч.

**Пигмент  $Fe-ZrSiO_4$ .** Синтезированная шихта пигмента  $Fe-ZrSiO_4$  представляет собой сложный гидросиликат. Это аморфное, гомогенное, мелкодисперсное вещество. Для получения железо-цирконового пигмента и наводки цвета проводили обжиг шихты с минерализатором NaCl и без минерализатора. Получены пигменты ясного кораллового цвета.

Проведены сравнительные исследования процессов кристаллизации полученной шихты в зависимости от способа нагрева и присутствия минерализатора. Термообработку шихты проводили в МВ и в электрической печи при 800 – 1100°С. Термограмма и рентгенограммы термообработанных образцов в различных условиях представлены на рисунках 7 и 8. Термограмма показывает, что при нагреве шихты от 700°С до 800°С аморфный Fe -цирконий силикат разлагается с образованием тетрагонального диоксида циркония и аморфного диоксида кремния. При повышении температуры в присутствии минерализатора (NaCl) уже при 900°С образуется тетрагональный циркон ( $ZrSiO_4$ ) (рис.7.1). Без минерализатора образование циркона происходит при 1000°С. Получение пигмента (его цвет) обусловлено внедрением ионов железа в структуру силиката циркония и преобразования ее в циркон. Внедрение ионов железа в аморфную структуру шихты и преобразование ее в устойчивую кристаллическую решетку циркона при МВ нагреве происходит при более низких температурах, чем в традиционных методах получения цирконовых пигментов. Наличие минерализатора приводит к образованию кристаллической фазы  $ZrSiO_4$  при 900°С в течении 2 ч, а без минерализатора кристаллизация идет при 1000°С.

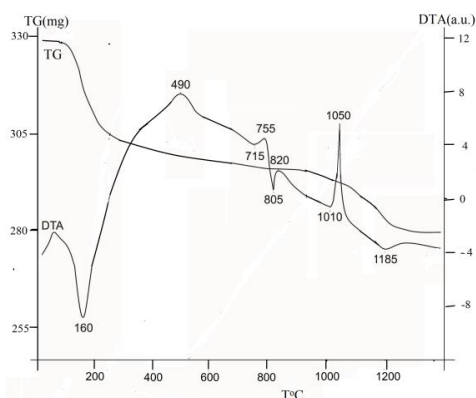


Рис.7. Термограмма шихты Fe-ZrSiO<sub>4</sub> пигмента.

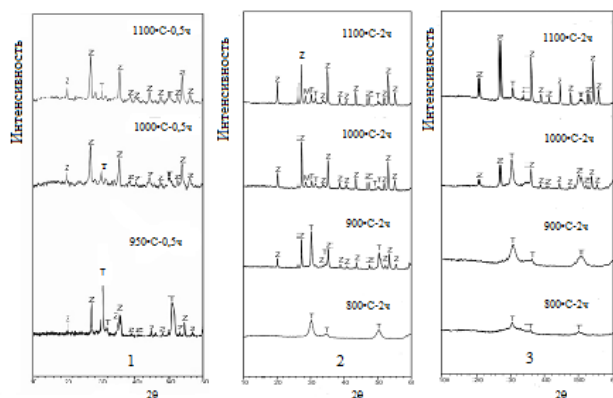


Рис.8. Рентгенограммы термообработанных шихт Fe-ZrSiO<sub>4</sub> пигмента; 1- в МВ печи с минерализатором, 2.- в электрической печи с минерализатором; 3.- в электрической печи без минерализатора.

Пигмент  $\text{Pr-ZrSiO}_4$ . Синтезированная при низких температурах шихта  $\text{Pr-ZrSiO}_4$  пигмента имеет аморфную структуру. Проведена термообработка шихты в МВ и в электрической печи. Термограмма и рентгенограммы термообработанных образцов шихты  $\text{Pr-ZrSiO}_4$  пигмента представлены на рис. 9,10.

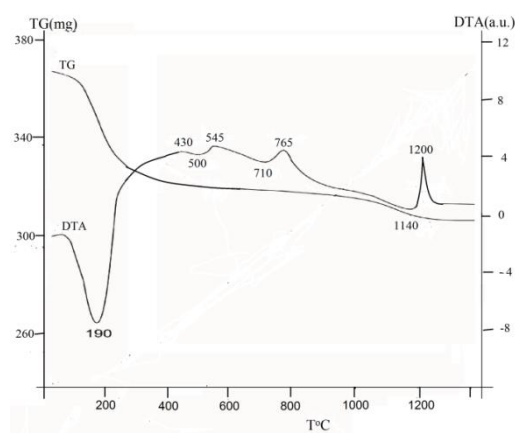


Рис. 9. Термограмма шихты  $\text{Pr-ZrSiO}_4$  пигмента

Цирконий - празеодим силикат кристаллизуется при  $1100^\circ\text{C}$  без минерализатора, а с минерализатором - при  $1300^\circ\text{C}$  с образованием пигмента ярко-желтого цвета. В данном случае празеодим играет роль минерализатора, и присутствие второго компонента-ионов натрия, по всей видимости, в данном случае мешает модификации структуры циркона.

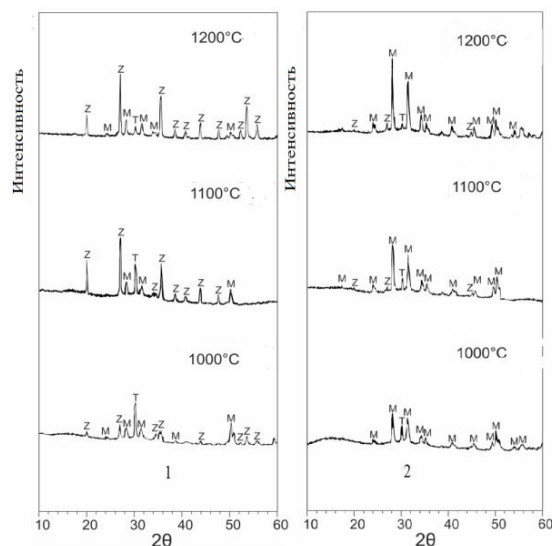


Рис.10. Рентгенограммы термообработанных шихт пигмента  $\text{Pr}$ -циркон. 1-без минерализатора, 2- с минерализатором.

Проведенные исследования показали, что при гидротермально-микроволновом методе получения шихт цирконовых пигментов из растворов, содержащих все компоненты пигмента, включая хромофоры, после термообработки циркон ( $\text{ZrSiO}_4$ ) является основной кристаллической фазой (90.0 масс.%).

ИК спектры циркона и пигментов  $\text{V-ZrSiO}_4$ ,  $\text{Fe-ZrSiO}_4$ ,  $\text{Pr-ZrSiO}_4$  показаны на рис.10. Сравнение показывает изменение полос поглощения при  $1095$ ,  $990\text{ см}^{-1}$ , дублета  $910$  и  $885\text{ см}^{-1}$ , что обусловлено изменением энергий связей - O-Si-O вследствие модификации структуры циркона в результате изоморфного замещения ионов  $\text{Zr}^{4+}$  или  $\text{Si}^{4+}$  ионами хромофоров. Смещение основных полос поглощения валентных колебаний связей Si-O-Si и - O-Si-O- в области  $1100\text{-}790\text{ см}^{-1}$  и изменение их интенсивности связаны с внедрением ионов V, Fe или Pr в структуру циркона и его модификацией.

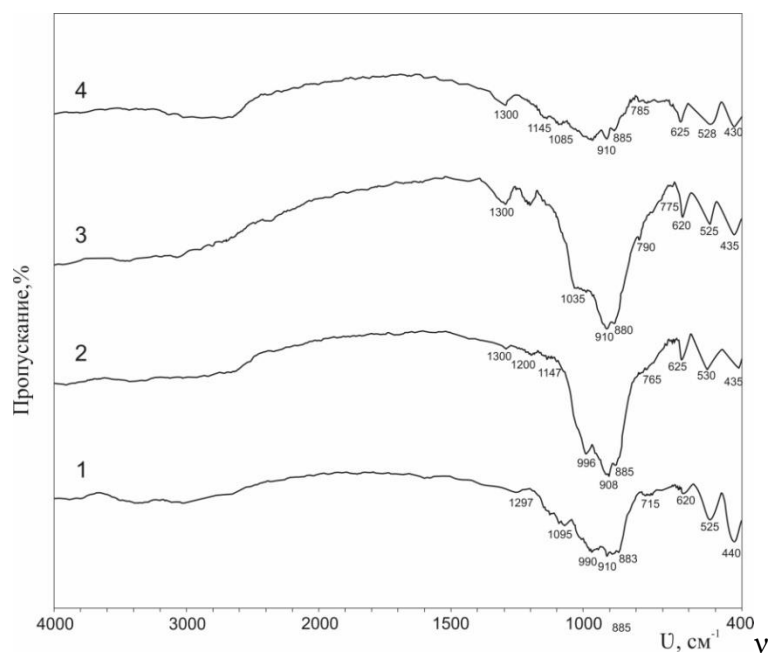


Рис.11. ИК спектры циркона (1) и V (2), Fe(3), Pr(4) - $\text{ZrSiO}_4$  пигмента.

Изучены отражательные свойства синтезированных пигментов в УФ и видимой области спектра. Спектры диффузного отражения циркона и  $\text{V-ZrSiO}_4$ ,  $\text{Fe-ZrSiO}_4$ ,  $\text{Pr-ZrSiO}_4$  пигментов оптимальных составов представлены на рис.12. Результаты показывают, что чистый циркон отражает почти весь свет. Коэффициент отражения  $\text{Fe-ZrSiO}_4$  пигмента резко уменьшается в коротковолновой области спектра- в интервале  $300\text{-}550\text{ нм}$ .

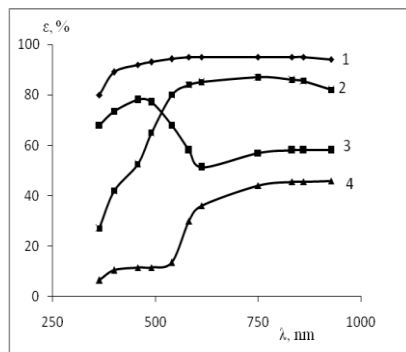


Рис. 12. Спектры диффузного отражения ( $\epsilon$ ) пигментов: 1-Zircon, 2-Pr-ZrSiO<sub>4</sub>, 3-V-ZrSiO<sub>4</sub>, 4-Fe-ZrSiO<sub>4</sub>

Железо-легированный циркон имеет коралловый цвет. Спектры диффузного отражения празеодим-цирконового пигмента показали, что в области 400–500 нм интенсивность поглощения равномерно возрастала. В спектре пигмента V-ZrSiO<sub>4</sub> наиболее ярко выраженный пик наблюдается на длинах волн 450 и 900 нм, что соответствует бирюзовой зеленой области спектра. Пигмент V-ZrSiO<sub>4</sub> характеризуется ярным бирюзовым цветом; наиболее яркие пики наблюдаются вблизи длин волн 450 и 600 нм, что соответствует синей и оранжевой области спектра.

Макроструктуры силиката циркония и шихт пигментов изучены электронно-микроскопическим анализом. Представленные на рис 13-16 электронно-микроскопические снимки показывают, что синтезированные продукты Me-ZrSiO<sub>4</sub> (Me- V, Fe, Pr) отличаются однородностью состава и хромофоры распределены равномерно.

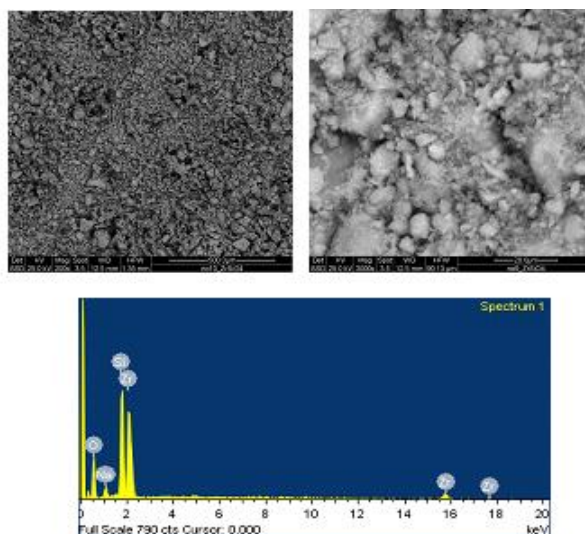


Рис. 13. SEM микрофотографии ZrSiO<sub>4</sub>

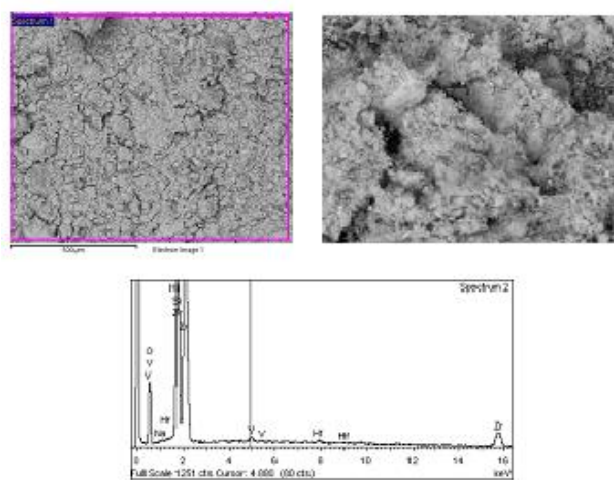


Рис. 14. SEM микрофотографии шихты пигмента V-ZrSiO<sub>4</sub>.

На электронно-микроскопическом изображении образца (рис. 14) видно, что размеры частиц составляют в основном от 5 - 10 мкм.

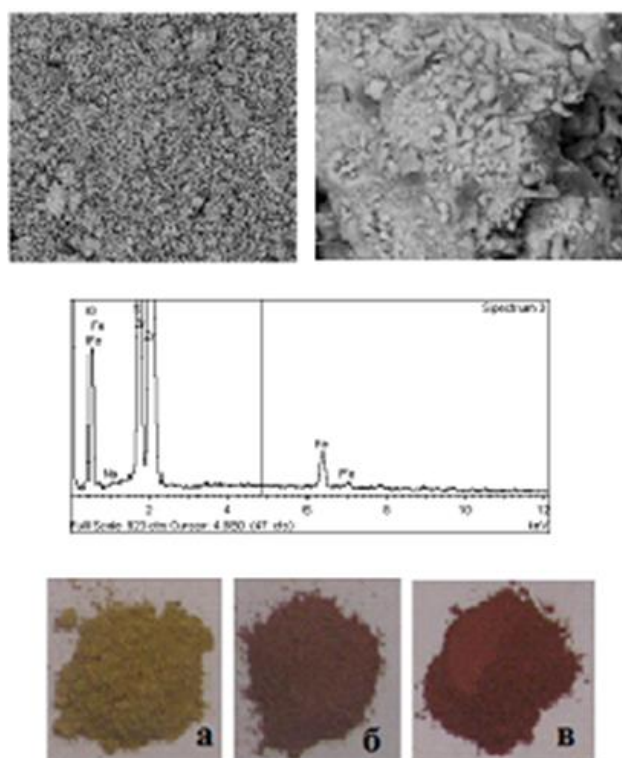


Рис.15. SEM микрофотографии шихты пигмента Fe-ZrSiO<sub>4</sub>, а) цвет шихты, б) цвет пигмента после термообработки с минерализатором, в) цвет пигмента после термообработки без минерализатора.



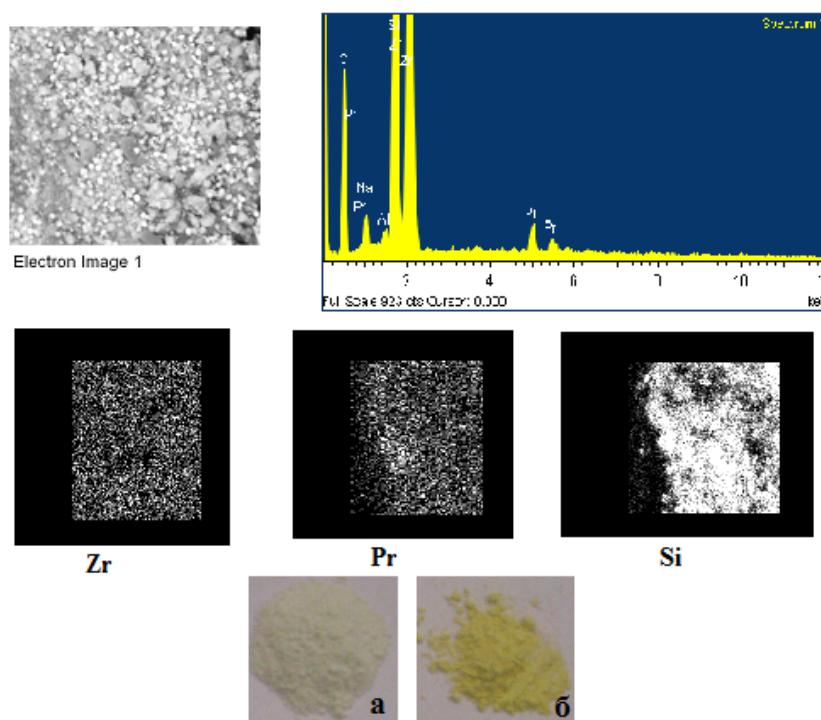


Рис. 16. SEM микрофотографии шихты пигмента Pr-ZrSiO<sub>4</sub>. Распределение элементов, а) цвет шихты, б) цвет пигмента после термообработки.

На рис. 16 показано распределение составляющих элементов; видно, что хромофоры распределены равномерно,

На основе проведенных физико-химических исследований можно представить следующий механизм модификации циркона: Синтезированные гидросиликаты циркония при температуре 650 -1200°C превращаются в тетрагональный ZrO<sub>2</sub>, который затем переходит в высокотемпературную моноклинную фазу, в то же время образуется циркон (ZrSiO<sub>4</sub>), в кристаллическую решетку которого внедряются ионы хромоформа. Допирование осуществляется по механизму изоморфного замещения ионов хромофоров вместо Si<sup>4+</sup> или Zr<sup>4+</sup> в тетраэдрическом положении. Поскольку размер ионов V<sup>5+</sup> (0,035 нм) близка размеру Si<sup>4+</sup> (0,040 нм), пигмент V-ZrSiO<sub>4</sub> кристаллизуется при более низкой температуре (650°C), чем пигменты железо-циркон (радиус Fe<sup>3+</sup> - 0,064 нм) и празеодим-циркон (радиус Pr<sup>4+</sup> - 0,085 нм). Вход ионов хромофоров в кристаллическую решетку циркона из-за разницы в размерах (радиус Zr<sup>4+</sup> - 0,072 нм) приводит к искажению кристаллической решетки циркона, и стабильная кристаллическая решетка формируется при более высоких температурах. В результате Fe -ZrSiO<sub>4</sub> и Pr -ZrSiO<sub>4</sub> пигменты получают при более высоких температурах, чем V-ZrSiO<sub>4</sub>.



Температура обжига пигмента  $\text{Fe-ZrSiO}_4$  С –  $1000^\circ\text{C}$ , значительно выше, чем пигмента  $\text{V-ZrSiO}_4$ . Образцы  $\text{Fe-ZrSiO}_4$ , термообработанные без минерализатора и с минерализатором, отличаются по цвету (рис. 15), что, вероятно, связано с переходом  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  при высоких температурах. Кристаллизация шихты  $\text{Pr-ZrSiO}_4$  происходит при более высоких температурах ( $1200^\circ\text{C}$ ) в сравнении с рассмотренными системами. Образцы также отличаются хорошо развитой кристаллической структурой, однородным распределением элементов и с трудом поддаются механической обработке. Без минерализатора образцы  $\text{Pr-ZrSiO}_4$  начинают кристаллизоваться при  $1000^\circ\text{C}$ , заканчиваясь при  $1200^\circ\text{C}$ . Электронно-микроскопический растровый анализ показал, что синтезированный в МВ печи  $\text{Pr-ZrSiO}_4$  имеет гомогенную структуру с равномерным распределением ионов празеодима, циркония, кремния и кислорода, размеры частиц - 2-5 мкм (рис 16). Тот факт, что эта система кристаллизуется лучше без дополнительных минерализаторов, предполагает, что в этих случаях сам хромофор-ионы празеодима, действуют как минерализаторы, и возможно, присутствие дополнительных минерализаторов является лишь мешающим обстоятельством.

Этим же объясняются множественные экзо- и эндотермические эффекты, обусловленные фазовыми превращениями тетрагонально-моноклинного типа и образованием циркона в диапазоне температур  $700\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Таким образом, введение хромофорных ионов в кристаллическую решетку циркона ограничено в зависимости от радиуса заряда ионов.

Из диаграммы состояния системы  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$  видно, что образование циркона при температурах ниже  $1100^\circ\text{C}$  возможно при высоких давлениях. Отличительным признаком МВ нагрева является также снижение температуры кристаллизации, с образованием циркона в условиях МВ нагрева. Это, по всей вероятности, обусловлено тем обстоятельством, что быстрый нагрев образцов приводит к локальному повышению давления в микропорах твердой фазы и, следовательно, образованию кристаллической структуры при более низких температурах.

Разработан гидротермально-микроволновый метод синтеза гидросиликата циркония и одностадийный синтез шихт цирконовых пигментов из водорастворимых соединений циркония, хромофоров и силиката натрия. Исследовано поведение гидросиликатов при термообработке. Установлено, что синтез шихт цирконовых пигментов из водорастворимых солей МВ методом способствует образованию циркона при более низких температурах в сравнении с известными методами.

Проведенные исследования подтверждают преимущество микроволнового нагрева при получении силиката циркония и циркона в сравнении с традиционными: снижается температура (на  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ ) и сок-

рашается время синтеза пигментов (в 2-3 раза). Это можно объяснить особенностью МВ нагрева: теплопередача излучением микроволн обеспечивает получение энергии одновременно всеми молекулами реакционной смеси. При традиционных методах нагрева теплопередача осуществляется конвекцией и теплопроводностью. Естественно, что при этом возникает температурный градиент, следовательно, разрыв химических связей и образование новых идет постепенно по ходу поглощения поступающей энергии молекулами реагентов. При МВ излучении нагрев безградиентный, что приводит к одновременному образованию кристаллических центров во всем объеме реакционной среды.

В результате, при МВ синтезе в несколько раз возрастает скорость физико-химических процессов, и получают мелкодисперсные гомогенные продукты. В изученных системах ионы хромофоров, несмотря на малое содержание, в образующихся силикатах распределены равномерно благодаря жидкофазному синтезу. Поэтому наводка цвета пигментов идет при более низких температурах и сокращении времени в сравнении с термообработкой шихт, полученных традиционными методами нагрева. Установлено, что МВ обработка, сочетаемая с гидротермальной обработкой, обеспечивает внедрение хромофоров – ионов ванадия, железа и празеодима в кристаллическую решетку циркона при более низких температурах, с одновременным сокращением времени процесса, чем при традиционных способах.

### ***ՑԻՐԿՈՆԱՅԻՆ ՊԻԳՄԵՆՏՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈՍԻՔԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶ***

#### ***Վ. Վ. ԲԱՂԴԱՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա.Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ***

Մշակվել է ցիրկոնի և ցիրկոնային պիգմենտների ստացման միկրոալիքային եղանակ Հայաստանի սիլիկատի պարունակող ապարների (պեյդիտ, դիատոմիտ, կվարցիտ և այլն) հիման վրա: Ցիրկոնիումի սիլիկատի սինթեզը և նրա լեգիրացումը քրոմֆորներով իրականացվել է պիգմենտների բոլոր բաղադրիչների միաժամանակյա փոխազդեցությամբ՝ ռեակցիոն խառնուրդի՝ նատրիումի սիլիկատի, ցիրկոնիումի և քրոմֆորների աղերի ջրային լուծույթների միկրոալիքային տաքացման պայմաններում: Նատրիումի սիլիկատի լուծույթներն ստացվել են լեռնային ապարներից: Բուրեղական կառուցվածքի և գույնի ստացման նպատակով սինթեզված սիլիկատների ջերմամշակումն իրականացվել է միկրոալիքային և էլեկտրական վառարաններում: Որպես հանքայնացնող (միներալիզատոր) օգտագործվել է նատրիումի քլորիդի մի մասը, որն առաջանում է պիգմենտների բովախառնուրդների սինթեզի ժամանակ: Հաստատվել է, որ միկրոալիքային սինթեզը և միկրոալիքային ջերմամշակումն ապահովում են քրոմֆորների՝ վանադիումի, երկաթի, պրագեոդիմի իոնների ներդրումը ցիրկոնի բուրեղավանդակում ավելի ցածր ջերմաստիճաններում և ավելի կարճ ժամանակահատվածում, քան նույն պիգմենտների ստացման ավանդական մեթոդների դեպքում: Ցիրկոնային պիգմենտների բովախառնուրդների միկրոալիքային սինթեզը ցիրկոնիումի, քրոմֆորների լուծելի միացություններից

և նատրիումի սիլիկատից համատեղ նստեցման եղանակով հեռանկարային է, պարզ և խնայող:

## MICROWAVE SYNTHESIS OF ZIRCONIUM PIGMENTS

V.V. BAGHRAMYAN, A.A. SARGSYAN, A.A. GHAZARYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA  
Bld. 10, II Lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia  
E-mail: v\_bagramyan@mail.ru

A microwave method for producing zircon and zircon pigments ( $V\text{-ZrSiO}_4$ ,  $Fe\text{-ZrSiO}_4$  and  $Pr\text{-ZrSiO}_4$ ) based on silica-containing rocks of Armenia (perlite, diatomite, quartzite, etc.) has been developed. The synthesis of zirconium silicate and its alloying with chromophores was carried out by simultaneous interaction of all pigment components under microwave heating of a reaction mixture-aqueous solutions of sodium silicates ( $Na_2O \cdot SiO_2$ ), zirconium salts ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), and chromophores ( $V_2O_5$ ,  $FeCl_3$ ,  $PrCl_3 \cdot 6H_2O$ ). Solutions of  $Na_2SiO_3$  were obtained from mountain rocks. Heat treatment of synthesized silicates to obtain a crystal structure and color guidance was carried out in microwave and electric furnaces. A part of sodium chloride formed during the synthesis of pigment charges was used as a mineralizer. It has been established that microwave synthesis and microwave heat treatment ensures the introduction of chromophore - vanadium, iron, and praseodymium ions into the crystal lattice of zircon at lower temperatures and shorter times than with traditional methods for obtaining these pigments. Microwave synthesis of zirconium pigment charges by co-deposition from soluble zirconium compounds, chromophores, and sodium silicate is promising, simple, and economical.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Масленникова Г.Н., Пиш И.В. Керамические пигменты, М., ООРИФ, Стройматериалы, 2009, с. 224.
- [2] Носова З. А. Циркониевые глазури. М., Стройиздат, 1976, с. 191.
- [3] Kaiser A., Lobert M., Telle R. // J. Eur. Ceram. Soc., 2008, v. 28, p. 2199.
- [4] Kyu-Ri Pyon, Kyong-Sop Han, Byung-Ha Lee // J. Ceram. Process. Res, 2011, v. 12 № 3, p. 279.
- [5] Caselli C., Lusvardi G., Malavasi G., Menabue L., Miselli P. // J. Eur. Ceram. Soc., 2007, v. 27, p.1743.
- [6] Monros G., Badenes J., Meseguer S., Llusar M., Martina A., Gargari C., Tena M. // Bol.Soc. Esp. Ceram., 2006, v.45, №3, p. 212.
- [7] Cao Kun-Wu, Guo Xu-Hong, Gao Yan-Feng, Luo Hong-Jie. // Inorg. Mater., 2009, v. 27, p. 994.
- [8] Torres F.J., Tenab M.A., Alarcon J. // J. Eur. Ceram. Soc., 2002, v. 22, p. 1991.
- [9] Ardizzone S., Bianchi C., Cappelletti G., Fermo P., Scime F. Developments in Ceramic Materials Research. Nova Science Pub. Inc., 2007, p. 292.
- [10] Kyu-Ri Pyon, Kyong-Sop Han, Byung-Ha Lee // JCPR, 2011, v. 12, No. 3, p. 279.
- [11] Lu Xi-Rui, Cui Chun-Long, Zhang Dong, et al // China Powder Science and Technology, 2010, 16 (6), p. 18.
- [12] Valemtin C., Munoz C., Alarcon J. // J.Sol-Gel.Technol., 1999, v.15, p. 221.

- [13] *Blosi M., Dondi M., Albonetti S., Baldi G., Barzanti A., Zanelli* // J. Eur. Ceram. Soc., 29 (2009), p. 2951.
- [14] *Masashi SHOYAMA et al.* // J. Ceram. Soc. JPN, 1999. 147, #6, p.34.
- [15] *Guillermo Manuel Herrera-Pérez* // Materials Research. 2015; 18 (6), p.1313.
- [16] *Del Nero G., Cappelletti G., Ardizzone S., Fermo P., Gilardoni S.* // J. Eur. Ceram. Soc., 2004, v.24, p. 3603.
- [17] *Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И. Х., Улаев Н. С., Шавиукова С. Ю.* Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М., Химия, 2003, с.220.
- [18] *Rajeswari K., Hareesh U. S., Subasri R., Chakravarty D., Johnson R.* // Science of Sintering, 2010, v.42, #3, p.259.
- [19] *Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Meliksetyan A. M., Ghazaryan A.A, Leonelli C.* // 2nd Global Congress on Microwave Energy Applications, Book of Abstracts, 2012, California, p. 98.
- [20] *В.В.Баграмян, А.А. Саркисян* // Хим. ж. Армении, 2020, № 2-3, с.176.
- [21] *В. В. Баграмян, Р.В.Арутюнян, А. А. Саркисян, А. М. Меликсетян, А. А. Казарян, Г.Х.Петросян, К. Леонелли* // Хим. ж. Армении, 2013, т.66, № 4, с. 578.
- [22] *Baghramyan V.V.* // Materials of the III International Conference on Chemistry and Chemical Technology. 2013, p.323.
- [23] *Baghramyan V. V., Sargsyan A. A.* // IV Scientific Conference of the Armenian Chemical Society. Achievements and problems, 2014, p.186.