

На правах рукописи

Кондрукевич Андрей Александрович

ТВЕРДЫЙ ФАРФОР С ДОБАВКОЙ ОКСИДА НЕОДИМА

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**



Москва – 2008

Диссертационная работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Власов Анатолий Сергеевич

Официальные
оппоненты: доктор технических наук, профессор
Масленникова Галина Николаевна

кандидат технических наук
Чернышов Анатолий Николаевич

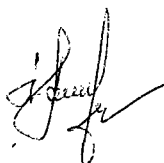
Ведущая организация: Московский институт коммунального хозяйства и
строительства

Защита состоится «22» декабря 2008 г. в 12.00 часов на заседании
диссертационного совета Д212.204.12 в Российском химико-технологическом
университете им. Д. И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
в конференц-зале

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

Автореферат разослан «21» ноября 2008 г.
контактный E-mail: kondrukevich@list.ru

Ученый Секретарь
диссертационного совета,
Д212.204.12
кандидат технических наук, доцент



Макаров Н. А.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Для декорирования фарфора постоянно появляются новые красители и способы их нанесения, что позволяет придать материалу различные декоративные эффекты. Тенденцией в декорировании фарфора является объемное окрашивание, как для посудной группы, так и изделий интерьера.

В стекольной промышленности часто используют окрашивание стеклом различными оксидами, среди которых особого внимания заслуживает использование в качестве красителя оксидов редкоземельных элементов (ОРЗЭ). Стекла, в состав которых входят оксиды редкоземельных элементов, отличаются высокой светопрозрачностью в видимой части спектра, чистотой цвета, имеют двойное окрашивание в зависимости от источника освещения, флуоресцируют и обладают рядом других ценных свойств. Твердый фарфор в основном состоит из стеклофазы, поэтому можно предположить, что декоративные свойства фарфора с добавкой ОРЗЭ могут быть подобными свойствам стекла с таким добавками.

Накоплен богатый опыт использования ОРЗЭ для синтеза керамических пигментов, который изложен в работах С. Г. Туманова, Г. Н. Масленниковой, И. В. Пища, Г. Г. Гаприндашвили, О. Ш. Харашвили и др. Следует отметить, что из всех ОРЗЭ наибольший интерес вызывает оксид неодима (Nd_2O_3), так как ион Nd^{3+} имеет интенсивный пик поглощения в интервале длин волн 575-586 нм и разделяет видимую часть спектра на две области. Благодаря этому наблюдается эффект дихроизма цвета, как в стеклах, так и в пигментах содержащих Nd_2O_3 , это позволяет использовать его для создания фарфора с аналогичными свойствами, что актуально в настоящее время.

Цель работы – получение твердого фарфора, обладающего эффектом дихроизма, определение основных закономерностей изменения его колористических свойств (относительной красящей силы POW_F , доминирующей длины волны, условной чистоты цвета и координат цветности в системе $CIEL^*A^*B^*$) в зависимости от содержания Nd_2O_3 , объяснение данного эффекта и оценка влияния добавки Nd_2O_3 на формирование микроструктуры;

Основные задачи работы:

- разработать рецептуру фарфора с добавкой оксида неодима;
- изучить влияние добавки оксида неодима на колористические свойства фарфора, в зависимости от концентрации красителя и режима обжига, для прогнозирования получаемого цвета изделия;

105

- определить оптимальное содержание оксида неодима в фарфоре для возникновения эффекта дихроизма и установить основные причины его образования;
- исследовать влияние добавки оксида неодима на процесс формирования микроструктуры.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- установлено оптимальное количество Nd_2O_3 (5 – 7 мас. %), для возникновения эффекта дихроизма;
- разработана методика непрерывной съемки спектров через прозрачные цветные фильтры, пропускающие в интервале 400 – 570 нм (синий фильтр), 620 – 760 нм (красный фильтр), что позволяет имитировать источники света и объяснить эффект дихроизма получаемого фарфора;
- установлено повышение белизны W_{ISO} фарфора на 11,5 – 19,5 %, при введении 0,2 – 0,6 мас. % оксида неодима;

Практическая значимость работы:

- представлена технологическая схема производства фарфора, способного изменять цвет в зависимости от спектрального состава источника излучения;
- рекомендован шихтовый состав фарфоровой массы и газовой среды, повышающей белизну W_{ISO} фарфора;

Апробация работы.

Основные результаты исследования докладывались на III научно-технической конференции «Наука и образование в народных художественных промыслах», г. Гжель, 2005 г.; V научно-практической конференции «Перспективы развития керамической промышленности России», г. Москва, 2006 г.; VI всероссийской научно-практической конференции «Керамические материалы: производство и применение», г. Великий Устюг, 2007 г.; XVIII международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», г. Обнинск, 2007 г.; VI научно-практической конференции «Перспективы развития керамической промышленности России», г. Москва, 2008.

Выпущена партия фарфоровых изделий, обладающих дихроизмом на ЗАО «Объединение Гжель».

По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ. Из них 3 - статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК, 2 - тезисов научно-практических конференций и 1 заявка на получение патента РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Общий объем диссертации - 122 печатные, машинописные страницы, включая 36 рисунков, 14 таблиц и библиографию, содержащую 104 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы, ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 рассмотрены основные виды керамических красителей для фарфора, дана их общая классификация и выделены оксиды, образующие получаемый цвет: группы железа (хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь) и редкоземельных элементов.

Описаны причины образования окраски ионами группы железа, обусловленные тремя типами электронных переходов и имеющих три типа полос поглощения: 1) спин-запрещенные и спин-разрешенные полосы d-d-переходов; 2) полосы разрешенных по четности и по спину переходов с переносом заряда лиганд → металл; 3) полосы обусловленные переходами в комплексах переходных металлов, в том числе обменно-связанных парах, триадах и др., которые более интенсивные, чем полосы d-d-переходов, но слабее, чем полосы переноса заряда лиганд → металл. Окраска трехвалентных РЗЭ обусловлена f-f-переходами и степенью стабилизации 4f-состояния.

Рассмотрен процесс селективного поглощения поверхностью керамики части попадающего на него света.

Проанализированы две системы измерения цвета в системе МКО 1931 и МКО 1976 (CIE L*a*b* 1976).

Представлены литературные данные по использованию Nd₂O₃ в качестве обесцвечивателя стекол и применению его для получения эффекта дихроизма, окрашивая их в фиолетовый и сиреневый цвет. На основании этого обоснован выбор в качестве объекта исследования фарфора, содержащего оксид неодима, как материала, который может обладать эффектом дихроизма.

В главе 2 приведены данные об объектах, методах исследования и составах фарфоровой массы.

В качестве объектов исследования был использован фарфор, включающий каолин ОАО «Просьяновский ГОК» марки КФН-3 ул, ТУ У. 21-533-2001; глину ОАО «Часовоярский огнеупорный комбинат» марки Ч-0, ТУ У 322-7-00190503-060-96;

пегматит ООО «Чулинское горно-обогатительное предприятие» марки КПШМ-0,2-2, ГОСТ 7030-75; песок кварцевый ОАО «Раменский ГОК» марки ВС-050-1, ГОСТ 22551-77. Краситель представлен оксидом неодима ЗАО «УралРедМет» марки НО-Л, ТУ 48-4-523-89.

Приготовление образцов и опытных партий производили в центральной заводской лаборатории ЗАО «Объединение Гжель» на микромассозаготовительной установке фирмы «Netzsch». Образцы фарфоровой массы, содержащей оксид неодима в количестве 0,1 – 11 мас. %, подвяливали при 20 °С, сушили при 110 °С и обжигали в газовой камерной и туннельной печи при 900 °С и 1350 °С.

Измерение показателей основных свойств фарфора проводили по общепринятым методикам.

На спектроколориметре «Пульсар» определяли спектральные коэффициенты отражения в диапазоне длин волн 380 – 720 нм с шагом 10 нм. На программно-техническом комплексе «Фотон» рассчитывали относительную красящую силу (POW_F), координаты цветности, доминирующую длину волны, условную чистоту цвета, белизну (W_{ISO} по ГОСТ Р ИСО 105-J02-99 часть 2) фарфора. Цвет образцов идентифицировали в координатах равноконтрастного цветового пространства: L^* - светлота (от 0 до 100); A^* , B^* - координаты цветности (от +128 до -128, A^* - красно-зеленая ось; от -128 до +128, B^* - желто-синяя ось).

Спектральные коэффициенты поглощения в диапазоне длин волн 400 – 780 нм, определяли на двухлучевом спектрофотометре Carl Zeiss – Jena Specord M 400. Использована методика определения оптических спектров поглощения с наложением различных цветных фильтров, позволяющая объяснить двойственность цвета фарфора содержащего оксид неодима. Синий фильтр, имитирующий источник света С (средний дневной свет с цветовой температурой 6500 К), пропускает свет в интервале 400 – 570 нм и красный фильтр, имитирующий источник света А (средний свет электролампы с цветовой температурой 2850 К) пропускает свет в интервале 620 – 760 нм и

Спектры люминесценции в диапазоне длин волн 380 – 850 нм измеряли на микроспектрофотометре МСФУ-312. В качестве источника возбуждающего излучения использовали лазер на молекулярном азоте ЛГИ-505.

Идентификацию состава фаз, проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре фирмы Philips PW-1710 в интервале углов 15 - 80 (излучение $CuK\alpha$ с длиной волны 0,15405 нм) и обрабатывали программным обеспечением “Crystallographica”.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на приборе для термического анализа DTA-702 фирмы Vöht.

Оптическую микроскопию проводили на анализаторах изображений «Омнимет» и «Маджискан».

Электронную микроскопию проводили на установке низковакуумного растрового электронного микроскопа JSM-6480LV фирмы «JEOL» с приставкой энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F.

Определение предела прочности при трехточечном изгибе керамических образцов производили на разрывной машине 401/3 фирмы «Netzsch».

В главе 3 приведены колористические зависимости образования цвета фарфора, содержащего оксид неодима, и рассмотрены их особенности.

Представлены составы фарфоровой массы с добавкой оксида неодима и проведен анализ координат цветности образцов фарфора.

Основной красящей примесью в составе фарфора являются оксиды железа, которые изменяют его цветность в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) газовой среды. Повышение содержания в газовой среде CO с 2,0 % до 3,5 % увеличивает белизну W_{ISO} фарфора производственного (ФП) на 9 %, и координата цветности V^* (желтизна) смещается на 3 ед. в сторону начала координат (рис. 1.). Введение в состав фарфора до 9 мас. % оксида неодима оказывает влияние на цветность фарфора и зависит от ОВП газовой среды, что обусловлено совместной красящей способностью оксидов железа и неодима.

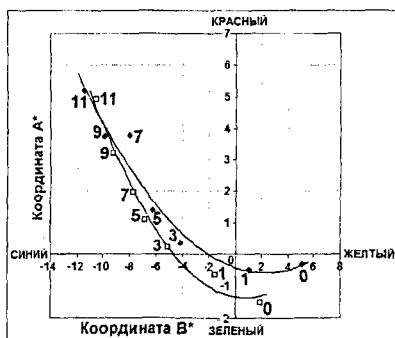


Рис. 1. Изменение координат цветности A^* и V^* фарфора, содержащего оксид неодима, от режима обжига

- ◆ – обжиг при температуре 1350 °С и содержании CO \approx 2 %
- – обжиг при температуре 1410 °С и содержании CO \approx 3,5 %

надписи на рисунке соответствуют содержанию оксида неодима в фарфоре в мас. %.

С увеличением концентрации Nd_2O_3 в фарфоре доминирующая длина волны ($\lambda_{\text{дом}}$) образцов, обожженных при разных условиях, смещается из желтой области спектра в голубую и синие-голубую, таким образом, что при содержании 3-11 мас. % Nd_2O_3 $\lambda_{\text{дом}}$ различается на 1-3 нм (табл. 1). Условная чистота цвета образцов фарфора (табл. 1) достигает наименьшего различия уже при содержании 1 % Nd_2O_3 . Можно отметить, что образцы фарфора, начиная с ФПН-3 визуально отличить невозможно. Цветовое различие $\Delta E (L^*A^*B^*)$ образцов достигает равных величин при содержании 5 мас. % Nd_2O_3 и равно 12,32. Для фарфора, содержащего 1 мас. % оксида кобальта, цветовое различие составляет 53,08.

Таблица 1. - Доминирующая длина волны и условная чистота цвета при источнике света С образцов фарфора с добавкой оксида неодима и обожженных в разных условиях

Марка фарфора	Содержание Nd_2O_3 , мас. %	Доминирующая длина волны, нм		Условная чистота цвета, %	
		Обжиг № 1*	Обжиг № 2*	Обжиг № 1*	Обжиг № 2*
ФП	0	576,1	564,7	5,85	1,96
ФПН-1	1	568,9	587,0	1,14	1,66
ФПН-3	3	475,8	476,5	4,12	5,15
ФПН-5	5	472,2	474,8	6,02	6,55
ФПН-7	7	469,2	472,0	7,33	7,35
ФПН-9	9	466,2	467,1	9,34	8,41
ФПН-11	11	461,3	460,6	10,66	9,33

* обжиг № 1 в средневосстановительной ($\approx 2\%$ СО) среде, № 2 в сильновосстановительной ($\approx 3,5\%$ СО) среде

Установлено (рис. 2.), что Nd_2O_3 относится к слабым красителям. Красящая сила POW_F оксида неодима в образцах после обжига при температуре 1350 °С и содержании СО $\approx 2\%$ выше, чем в образцах обожженных при температуре 1410 °С и содержании СО $\approx 3,5\%$, но в 15-20 раз ниже чем у оксида кобальта при тех же концентрациях. Изменение цвета фарфора содержащего оксид неодима подчиняется правилу аддитивности, и пропорционально концентрации хромофора (рис. 2.). До 1 мас. % Nd_2O_3 в фарфоре происходит смещение значения координаты цветности B^* (желтизна) рис. 1., табл. 2. к центру координат при минимальном изменении светлоты L^* , до 3 мас. % наблюдается слабое окрашивание, при содержании добавки более 3 мас. % - интенсивное окрашивание.

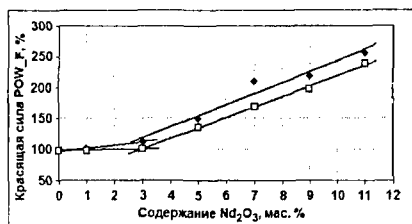


Рис. 2. Зависимость красящей силы оксида неодима в фарфоре от его содержания

маркеры соответствуют рис. 1

Особенностью фарфора, содержащего Nd_2O_3 , является возможность изменять цвет в зависимости от источника света. При источнике света А и С светлота образцов фарфора с равным содержанием оксида неодима не различается при значительном изменении по координате A^* (табл. 2.). Такое смещение от желто-зеленой цветности в красно-синюю составляет 1,6 – 2,3 ед. в зависимости от содержания Nd_2O_3 , что обусловлено природой источника света А, который характеризуется максимумом излучения в красно-желтой области спектра.

Исходя из проведенных исследований, был сделан вывод, что оптимальное содержание оксида неодима для создания эффекта дихроизма в фарфоре должно быть в интервале 5 – 7 мас. %

Таблица 2. Цветовые характеристики фарфора, содержащего оксид неодим, при разных источниках цвета.

Содержание Nd_2O_3 , мас. %	Источник света С			Источник света А		
	L*	A*	B*	L*	A*	B*
0	79,80	-0,31	5,13	80,09	1,38	5,16
1	79,48	-0,47	1,02	79,48	1,78	0,65
3	77,54	0,36	-4,16	77,25	2,49	-4,76
5	74,87	1,40	-6,26	74,53	3,51	-6,82
7	71,31	3,78	-7,99	71,07	6,00	-8,20
9	71,34	3,74	-9,92	70,94	5,55	-10,29
11	69,79	5,19	-11,42	69,42	6,77	-11,58

L* - светлота, A* - краснота, B* - желтизна

Установлено, что фарфор, содержащий оксид неодима, имеет сплошной спектр поглощения с двумя основными пиками в видимой области спектра рис. 3., который по своему характеру, соответствует спектру поглощения иона Nd^{3+} .

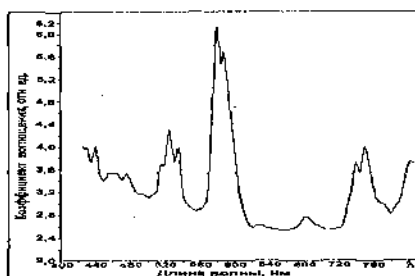


Рис. 3. Оптические спектры поглощения фарфора, содержащего 5 мас. % Nd_2O_3

Ион Nd^{3+} обладает узкополосным спектром поглощения, обусловленного особенностью строения его электронной конфигурации. При энергиях возбуждения менее 5 эВ спектр иона неодима определяется переходами между энергетическими уровнями $4f$ -конфигурации. Благодаря экранированию $4f$ -оболочки от влияния окружающих полей заполненной наружной оболочкой $5s^2 5p^6$ возможно появление в спектре узких полос с лицевчатой структурой, которые возникают при переходе иона редкоземельного элемента под действием кванта света в одно из возбужденных состояний. Наличие анионов в ближайшем окружении иона Nd^{3+} влияет на $4f$ -электроны и приводит к некоторому расщеплению их энергетических уровней $4f^n$ -электронной конфигурации, в зависимости от строения окружения иона Nd^{3+} , поэтому наблюдается уширение спектра поглощения в интервале 455 – 468 нм, 513 – 537 нм, 571 – 614 нм (рис. 3).

Спектр поглощения фарфора, содержащего 5 мас. % Nd_2O_3 , с использованием синего фильтра (рис. 4 а) свидетельствует, что свет пропускается с энергией 2,165 – 3,085 эВ и ее достаточно, чтобы произошли электронные переходы с уровня $^4I_{9/2}$ на возбужденные уровни $^4G_{11/2}$, $^2G_{9/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2G_{7/2}$. Отражение света происходит в интервале длин волн: 443 – 455 нм (фиолетово-синий цвет), 468 – 513 нм (синий, голубой и сине-зеленый цвет) и 537 – 571 нм (зеленый и желто-зеленый цвет), т. е. при преобладании одной из вышеуказанных длин волн наблюдается изменение цвета фарфора от фиолетового до голубого. Аналогичный эффект наблюдается и в спектре поглощения фарфора с использованием красного фильтра (рис. 4 б), т. е. пропускается свет с энергией 1,624 – 1,990 эВ, которого достаточно, чтобы произошли электронные переходы с уровня $^4I_{9/2}$ на возбужденные уровни $^4S_{3/2}$, $^4F_{7/2}$, и отражался свет в интервале длин волн: 430 – 453 нм (фиолетовый цвет), 614 – 737 нм (оранжево-красный и красный цвет), т. е. при преобладании одной из

вышеуказанных длин волн наблюдается изменение цвета фарфора от розового до сиреневого, получаемого сложением фиолетового и красного цветов.

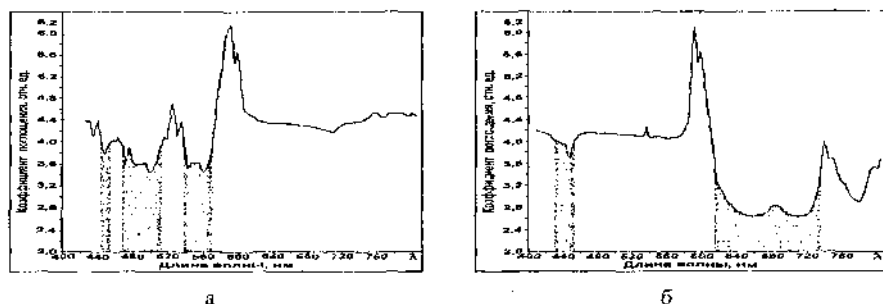


Рисунок - 4. Оптические спектры поглощения фарфора ФПН-5 через синий (а) и красный фильтр (б)

Изменение окраски фарфора с добавкой оксида неодима от источника света, обусловлено селективным поглощением света узкой, но крутой и интенсивной полосой поглощения 568-614 нм, которая разделяет видимый спектр на две части – синюю и красную. Зрительное цветоопущение зависит от источника света, т.е. при дневном свете, когда преобладают сине-фиолетовые составляющие и незначительна длинноволновая часть спектра – сине-голубой цвет. В искусственном свете, который сравнительно беден коротковолновыми спектрами, наблюдается сиреневый цвет.

Установлено повышение белизны (W_{150}) твердого фарфора при введении оксида неодима в количестве до 1 мас. %. Максимальной белизны фарфор достигает при содержании Nd_2O_3 в количестве равном 0,2-0,6 мас. %, а дальнейшее его увеличение приводит к окрашиванию (рис. 5).

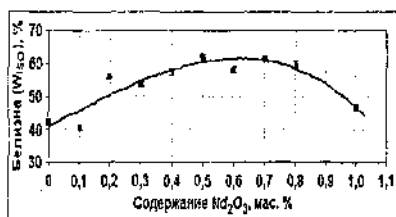


Рис. 5. Зависимость белизны фарфора, от содержания добавки оксида неодима

Повышение белизны обуславливается увеличением коэффициента отражения по всему видимому диапазону, особенно в «спий» области, т.е. увеличивает светлоту, и снижает координату цветности V^* (желтизпу) до отрицательных значений. Поэтому целесообразней анализировать отношение коэффициентов отражения, которые рассчитываются как отношение значений коэффициентов отражения образца фарфора, содержащего краситель, к значениям образца без добавки красителя (эталоно). Если такое отношение коэффициентов отражения в интервале 400 – 500 нм выше 1, то значение коэффициента отражения у образца фарфора, содержащего Nd_2O_3 , выше, и соответственно выше белизна W_{ISO} (рис. 6), наблюдается у образцов содержащих 0,2-0,6 мас. % оксида неодима.

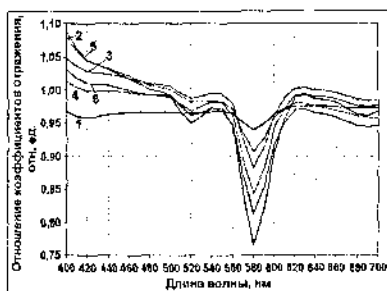


Рис. 6. Кривая отношения коэффициентов отражения фарфора, содержащего оксид неодима

1 – 0,1 мас. %; 2 – 0,2 мас. %; 3 – 0,3 мас. %; 4 – 0,4 мас. %; 5 – 0,5 мас. %; 6 – 0,6 мас. %, к фарфору без добавок

Повышение белизны за счет увеличения коэффициента отражения в интервале 400-500 нм, обусловлено появлением пиков люминесценции в этой области, которое происходит из-за поглощения кванта света в УФ-области и излучения его в коротковолновой области видимой части спектра. Чем больше будет относительное изменение коэффициентов отражения в интервале 400-500 нм, тем выше будет значение белизны W_{ISO} . Установлено (рис. 7), что относительное изменение коэффициентов отражения образцов фарфора, содержащих 0,2-0,6 мас. % Nd_2O_3 , в интервале 415-460 нм увеличивается на 1,7-3,0 относительных единиц, что объясняется увеличением интенсивности отражения образцов фарфора в этой области за счет излучения от слабой люминесценции.

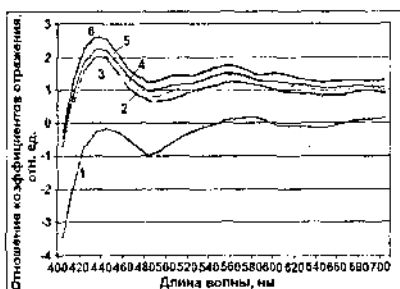


Рис. 7. Кривая относительного изменения коэффициентов отражения фарфора с добавкой оксида неодима

надписи соответствуют подписям рис. 6

Определение источника люминесценции в фарфоре, производили по спектрам люминесценции. Высокая чувствительность метода позволила обнаружить полосы люминесценции уранила (UO_2^{2+}) и Fe^{3+} (рис. 8) в фарфоре без добавки.

Снижение интенсивности спектра люминесценции фарфора с добавкой Nd_2O_3 рассчитывали как, отношение интенсивностей спектра без задержки и с задержкой регистрации после импульса лазера 180 мкс.

Установлено, что содержание в фарфоре 0,2 – 0,6 мас. % Nd_2O_3 приводит к увеличению отношения интенсивностей пиков люминесценции в интервале 390-500 нм, что свидетельствует о более интенсивном затухании люминесценции. Максимальное значение достигается при введении 0,2 % оксида неодима, а дальнейшее его увеличение снижает отношения интенсивностей из-за активного поглощения оксидом неодима (325-370 нм). Отношения в интервале 680 – 740 нм (люминесценция Fe^{3+}) остается без изменения. Можно отметить, что с повышением содержания оксида неодима в фарфоре, интенсивность пика люминесценции уранила снижается. Оценку таких изменений, возможно, произвести, воспользовавшись расчетом отношения интенсивности полос в спектре люминесценции фарфора с содержанием Nd_2O_3 к образцу без добавки в спектрах, без задержки регистрации после импульса лазера. Результаты вычислений показали, что с увеличением концентрации оксида неодима в фарфоре, отношение интенсивностей пиков люминесценции UO_2^{2+} и Fe^{3+} в интервале 500 – 560, 700 - 760 нм и поглощения Nd^{3+} в интервале 560 – 590 нм постоянно снижаются, а в интервале 390 – 430 нм при 0,2 – 0,6 мас. % увеличивается (рис. 9. а.). При этом кривая люминесценции уранила и поглощения иона неодима идентичны и имеют скачкообразный характер, что связано с интенсивными пиками поглощения энергии ионом неодима при 524, 534, 570, 576

нм, для перехода с уровня $^4I_{9/2}$ на возбужденные уровни $^2G_{9/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2, ^4G_{7/2}$, $5/2$ соответственно. Изменение интенсивности люминесценции Fe^{3+} незначительно при концентрации Nd_2O_3 0,2 – 0,6 мас. % и резко снижается при более высоких концентрациях из-за интенсивного поглощения иона Nd^{3+} при 738, 745 нм.

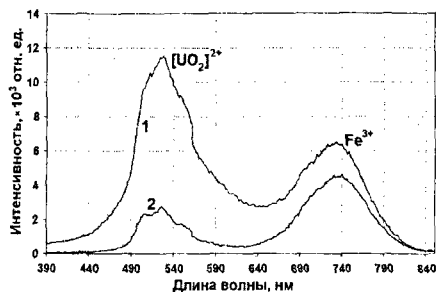
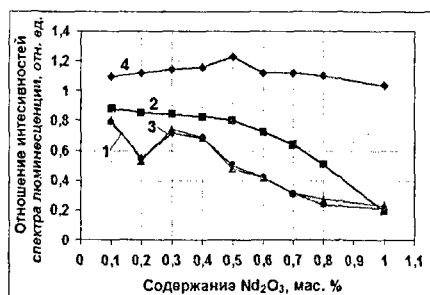
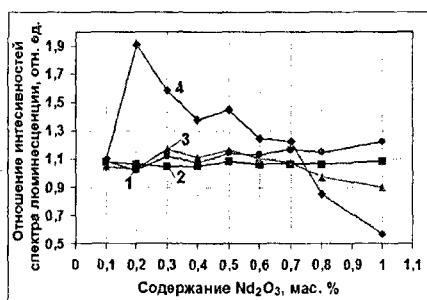


Рисунок - 8. Спектр люминесценции твердого фарфора

1, 2 – истинное значение и значения интенсивности спектра люминесценции с задержкой регистрации после импульса лазера 180 мкс., соответственно.



а



б

Рисунок - 9. Отношение интенсивностей полос спектров люминесценции образцов фарфора с добавкой оксида неодима к образцу без добавки, без задержки (а) и с задержкой регистрации после импульса лазера 180 мкс (б).

1 – отношение интенсивностей полос спектров: 1 - люминесценции UO_2^{2+} в интервале 500 – 560 нм; 2 - люминесценции Fe^{3+} в интервале 700 – 760 нм; 3 - поглощения иона Nd^{3+} в интервале 560 – 590 нм; 4 - люминесценции Nd^{3+} в интервале 390 – 430 нм.

Более информативными данными являются отношения интенсивности полос в спектре люминесценции фарфора с содержанием Nd_2O_3 к образцу без добавки с задержкой регистрации после импульса лазера 180 мкс. Согласно расчетам, можно

утверждать, что происходит повышение отношения интенсивности полос иона Nd^{3+} в спектре люминесценции в интервале 390 – 430 нм (рис. 9. б.).

Известно, что в ряде твердых растворов ионы уранила UO_2^{2+} (донор) передают ионам Nd^{3+} (акцептор) свою энергию возбуждения (процесс сенсбилизации). Поэтому ионы уранила, благодаря широким полосам поглощения, эффективно возбуждаются светом и излучают его в интервалах поглощения иона Nd^{3+} являясь источником для безызлучательного переноса энергии, о чем свидетельствует одинаковый характер кривых 1 и 3 рис. 9. а.

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, протекает по следующему механизму: $UO_2^{2+} (B_{2u} \rightarrow A_{1g}) \rightarrow Nd^{3+} ({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}; {}_{7/2}; {}^4S_{5/2})$ с безызлучательной релаксацией в акцепторе в метастабильное состояние с последующим излучением кванта энергии $h\omega_A < h\omega_D$, которая в свою очередь является донором для $Nd^{3+} ({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}) \rightarrow Nd^{3+} ({}^4F_{3/2} \rightarrow {}^2P_{3/2})$ на акцептор, находящийся в возбужденном состоянии, о чем свидетельствуют отношения интенсивностей спектров люминесценции (кривая 1 и 3 рис. 9 а. и кривая 4 рис. 9 б.). Можно предположить, что выход фотонов люминесценции в области 390-430 нм пропорционален количеству комплексов $UO_2^{2+} - Nd^{3+}$, для создания которых, в фарфоре достаточно 0,2-0,6 мас. % Nd_2O_3 , а дальнейшее увеличение приводит к снижению относительного коэффициента отражения в близкой к ультрафиолетовой области за счет концентрационного тушения спектра поглощения иона Nd^{3+} в интервале 325-370 нм.

В главе 4 рассмотрены процессы структуро- и фазообразования в твердом фарфоре с добавкой оксида неодима. Установлено, что после первого обжига при 900 °С оксид неодима не образует новых соединений, а после обжига при 1350 °С наблюдаются пики кристаллической фазы ортосиликата неодима ($2Nd_2O_3 \cdot 3SiO_2$).

На кривых ДТА образцов ФП и ФПН-5 зафиксировано несколько термических эффектов, характерных для твердого фарфора, связанные с потерей физически связанной воды, дегидратацией каолинита, полиморфным превращением β -кварца в α -кварц, началу процесса образования первичного муллита. Особенностью термограммы образца ФПН-5 является эндотермический эффект в интервале 310 – 350 °С с пиком 335 °С связанный с разложением гидроксида неодима, а пологий характер термограммы в интервале температур 1150 – 1350 °С свидетельствует об интенсивном процессе стеклообразования, который на 40 – 50 °С ниже чем у образца ФП. Выраженных эндотермических или экзотермических эффектов помимо

вышеуказанных на термограмме образца с содержанием оксида неодима не наблюдается.

Петрографический анализ показал, что изменение микроструктуры фарфора с введением добавки 5 мас. % оксида неодима в первую очередь выражено в изменении формы пор, которые у фарфора ФПН-5 в основном изолированные и хорошо оформленные (ровной округлой формы) в отличие от формы пор фарфора ФП, которые овальные и расположены неравномерно по микроструктуре. Количество остаточного кварца у обоих образцов в пределах 13 %, пористость в пределах 7%. Можно отметить отсутствие агрегатов Nd_2O_3 .

Увеличение содержания оксида неодима в фарфоре и повышение температуры обжига приводит к снижению количества муллита в псевдоморфозах по полевому шпату, и увеличению в общей массе стеклофазы, что сопровождается ростом кристаллов муллита. Это объясняется снижением вязкости расплава стеклофазы, а, следовательно, улучшением процесса переноса вещества для роста кристаллов муллита. Вторичный муллит, образующийся в стеклофазе, формируется в условиях значительной гомогенизации фарфоровой массы, а размеры его кристаллов также увеличиваются с повышением температуры обжига и снижением вязкости расплава. В образцах фарфора с добавкой оксида неодима 1 – 11 мас. %, обожженных при 1350 °С, наблюдается увеличение размера кристаллов вторичного муллита с 1-2 мкм до 4-6 мкм, а муллита в псевдоморфозах по полевому шпату - с 3-7 мкм до 6-10 мкм. В образцах фарфора, обожженных при 1410 °С, происходит рост кристаллов вторичного муллита с 1-2 мкм до 15-20 мкм, а муллита в псевдоморфозах по полевому шпату - с 4-12 мкм до 20-25 мкм. При содержании 9-11 мас. % Nd_2O_3 наблюдается образование ликвиционных участков: в образцах обожженных при 1350 °С размером от 10-20 мкм до 40 мкм, а в образцах обожженных при 1410 °С – размером до 60 мкм.

Электронная микроскопия показала отсутствие оформленных кристаллов ортосиликата неодима. Спектральный элементный анализ выделенной области стеклофазы фарфора, содержащего 5 мас. % Nd_2O_3 , свидетельствует о наличии в ней 4,21 мас. % в пересчете на оксид неодима, т.е. фаза ортосиликата неодима, более равномерно распределяется по стеклофазе. Об этом свидетельствует низкое цветовое различие $\Delta E (L^*A^*B^*)$ образцов фарфора.

Проведен расчет поверхностного натяжения силикатных расплавов по формуле А. А. Аппена на основе данных полуколичественного РФА фарфора с разным содержанием Nd_2O_3 . Определено содержание кристаллической фазы для расчета состава стеклофазы. С увеличением концентрации Nd_2O_3 в фарфоре поверхностное

натяжение расплава увеличивается, улучшается смачиваемость твердой фазы жидкостью, снижается ее вязкость, что приводит к ускорению растворения мелких зерен спекающегося тела и интенсифицируется процесс спекания, поэтому введение добавки оксида неодима повышает истинную плотность фарфора и снижает его общую пористость.

С увеличением концентрации оксида неодима в фарфоре прочность снижается, за счет увеличения количества границ раздела фаз в структуре фарфора, при образовании ликвационных участков, что приводит к снижению армирующей способности кристаллической фазы.

Требованиям ТУ 5991-102-2953050-96 по механической прочности, удовлетворяет фарфор, содержащий оксид неодима в количестве 1-7 мас. %.

Для производства фарфора с добавкой 5 мас. % оксида неодима использовали классическую технологическую схему для твердого фарфора. Особенностью приготовления массы является введение добавки оксида неодима перед загрузкой коржевой фарфоровой массы в мешалку. Сначала заливали умягченную воду, электролиты (сода и жидкое стекло) и потом засыпали оксид неодима, согласно рецептуре.

Литейный шликер имел следующие параметры: влажность 30 %, плотность по ареометру $1,78 \text{ г/см}^3$, вязкость $0,48 \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$, коэффициент структурирования 2,5.

Изделия изготавливали шликерным литьем в гипсовые формы. Заготовки подвяливали в формах до влажности 18 %. Полуфабрикат подвяливали при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 36 часов, сушили при $110 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении 8 часов. После керосинового контроля обжигали при $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 8 часов нагрев и 28 охлаждения. После фуксинового контроля изделия глазурировали окунанием в смкость с глазурью, плотность глазурной суспензии составляла $1,30 - 1,32 \text{ г/см}^3$. II-ой обжиг производили при $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, 16 часов нагрев, 24 охлаждение и при $1410 \text{ }^\circ\text{C}$, 18 часов нагрев, 30 охлаждение. Все режимы обжига являются действующими на заводах ЗАО «Объединение Гжель» и ПК «Дулёвский фарфор»

ВЫВОДЫ

1. Предложены рецептуры фарфора с добавкой оксида неодима, позволяющие получить фарфор, обладающий дихроизмом, а при малых содержаниях Nd_2O_3 повышающие белизну W_{180} фарфора.

2. Определено оптимальное содержание оксида неодима в фарфоре (5 – 7 мас. %) достаточное для появления дихроизма. Фарфор, окрашенный оксидом неодима, в видимой части при источнике света С имеет фиолетовый или голубой цвет, а при источнике света А – розовый или сиреневый.
3. С помощью методики непрерывной съемки спектров через прозрачные цветные фильтры, пропускающие в определенном интервале длин волн, объяснен эффект дихроизма фарфора с добавкой оксида неодима. Эффект обусловлен наличием интенсивной полосы поглощения, находящейся в интервале 568-614 нм и разделяющей видимый спектр на две части – синюю и красную. При преобладании одной из составляющих видимой части спектра света происходит наложение спектров источника света и спектра фарфора, тем самым, поглощая одну из составляющих и отражая противоположную часть спектра.
4. Определено, что при введении оксида неодима в фарфоровую массу в количестве 0,2 – 0,6 мас. %, происходит повышение белизны W_{ISO} фарфора на 11,5 – 19,5 %.
5. Повышение белизны W_{ISO} введением оксида неодима, обусловлено возникновением сенсibilизированной люминесценции иона неодима, за счет передачи энергии излучения уранила иону Nd^{3+} . Выход фотонов люминесценции в области 390-430 нм пропорционален количеству комплексов, в которых происходит перенос энергии возбуждения $UO_2^{2+} - Nd^{3+}$ с последующей люминесценцией ионов неодима.
6. Обжиг фарфора с добавкой оксида неодима при разных температурах вызывает активную перекристаллизацию муллита и кристаллизацию новообразования – ортосиликата неодима. Действие добавки оксида неодима характеризуется изменением химического состава и процесса возникновения расплава. Введение добавки Nd_2O_3 в фарфор снижает температуру образования жидкой фазы, что отразилось на снижении общей пористости и изменении формы пор.

ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ СЛЕДУЮЩИЕ РАБОТЫ

1. *Кондрукевич А. А.* Окраска фарфора оксидами редкоземельных металлов – Материалы научно-технической конференции «Наука и образование в пародных художественных промыслах». - Гжель, ГТХПИ, 2005. – с. 59 –68.

2. *Кондрукевич А. А.* Применение оксидов редкоземельных металлов для декорирования фарфора/ Власов А. С., Горбатов Е. П., Кондрукевич А. А., Логинов В. М., Русович-Югай Н. С. - Стекло и керамика. М. – 2006. – № 9. – с. 9–10.
3. *Кондрукевич А. А.* Цветовые особенности фарфора, содержащего оксид неодима/ Власов А. С., Платов Ю. Т., Кондрукевич А. А. Сб. докл. XVIII Междуна. научн.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» – Обнинск, НПО «Технология», 2007. – с. 120–123.
4. *Кондрукевич А. А.* Цвет фарфора, содержащего оксид неодима/ Кондрукевич А. А., Власов А. С., Платов Ю. Т., Русович-Югай Н. С., Горбатов Е. П. - Стекло и керамика. М. – 2008. – № 6. – с. 27–31.
5. *Кондрукевич А. А.* Микроструктура фарфора, содержащего оксид неодима/ Кондрукевич А. А., Власов А. С., Платов Ю. Т. Микроструктура фарфора, содержащего оксид неодима - Стекло и керамика. М. – 2008. – № 10. – с. 32–36.
6. *Кондрукевич А. А.* Керамическая масса/ Логинов В. М., Кондрукевич А. А., Власов А. С., Платов Ю. Т., Горбатов Е. П., Русович-Югай Н. С., Пареньков А. Е., Неклюдова Т. Л. Заявка № 2008104662, приоритет от 12.02.2008 на получение патента РФ.