

FRI-LCR-P-1-CT(R)-10

SYNHTESIS OF HIGH-TEMPERATURE CERAMIC PIGMENTS

Chef Assistant Fila Yovkova, PhD
Eng. Mariela Minova, PhD student
Assoc. Prof. Adriana Georgieva, PhD
Department of Chemical Technology,
Prof. Dr. Assen Zlatarov University Bourgas
E-mail: fila_03@abv.bg
E-mail: minova_m@abv.bg
E-mail: adriana_georgieva79@yahoo.com

Prof. Tsvetan Dimitrov, PhD
Department of Chemical, Food and Biotechnology
“Angel Kanchev” University of Ruse
E-mail: tz_dimitrow@abv.bg

Prof. Irena Markovska, PhD
Department of Chemical Tehnology
Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria
e-mail: imarkovska@btu.bg

Abstract: Colored ceramic powders were synthesized by the solid-phase synthesis method, giving good color characteristics. For the purposes of the experiment, the starting materials used were alumina and silica. In half of the samples, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was replaced with bio-waste (RHA). As chromophores in an amount of 8%, Co, Cu, and Ni were added. The pigments were obtained by introducing the chromophore ions into the ceramic matrix at high temperatures. These temperatures suggest widespread use in high-temperature coloring applications. They were mainly studied by light microscopy, scanning electron microscopy and the color measurement system – CIELab.

Keywords: Ceramic pigments, Rice husk, Solid-state sintering, SEM, CIELab color measurement

ВЪВЕДЕНИЕ

Упоробата на неорганични керамични пигменти е застъпена в много и различни области (Wang, Z., Wang, Q., Liu, Q., Suthirakun, S., Kaewraung, W., Jiang, P., Zhao H., Xin, X., & Subramanian, M. A., 2024) (Wang, Z., Wang, Q., Wang, Y., Siritanon, T., Subramanian, M. A., & Jiang, P., 2024). Това се дължи на редица техни ценни свойства, най-важните от които са термична и химична стабилност (Sani, E., Sciti, D., Capiani, C., & Silvestroni, L., 2020) (Ding, Y., & Wang, Q., 2024) (Liu, Q., Yang, Y., Chen, H., Zhang, L., Jing, Y., Hu, C., Chen, P., Li, T., Ivanov, M., Hreniak, D., & Li, J., 2024). Интерес представляват разработките насочени към създаването на пигменти стабилни над 1200°C (Kar, J. K., Stevens, R., & Bowen, C. R., 2008). Изследвани са термичните свойства на пигменти от типа CoNb_2O_6 , Co^{2+} в октаедрите $[\text{CoO}_6]$ показва прекрасен син цвят, дори след изпичане на глазурата при 1000–1200°C (Qiu, C., Gong, Y., Liu, J., Xia, X., Gao, Y., Homewood, K. P., & Lei, B., 2025). Синтезиран е черен керамичен пигмент. Експерименталните резултати показват, че с увеличаване съдържанието на CuO в пигментите, L^* първоначално намалява до определена стойност и след това започва да се увеличава (Feng, G., Liu, T., Jiang, F., Guo, Z., Xiao, L., Wu, Q., Zhang, X., Hu, Q., Liu, J., & Liang, J., 2025). Синтезирани са твърдофазно сини керамични пигменти, имащи отлична химическа стабилност. Стойностите на твърдостта по Викерс на керамичните композити 3YSZ са по-високи, в сравнение с тези при чистата керамика 3YSZ (Cheng, Q., Okawa, A., Hasegawa, T., Hayashi, Y., Sekino, T., & Yin, S., 2024).

ИЗЛОЖЕНИЕ

Методи

Измерване на цвета. Определянето на цвета на пигментите се извършва спектрално с тинтометър Lovibond Tintometer RT 100 Color.

Сканираща електронна микроскопия (SEM). Сканиращата електронна микроскопия е извършена с апарат TESCAN, SEM/FIB LYRA I. XMU, снабден с енергийно-дисперсен спектрометър (Quantax 200 of. BRUEKER). Наблюденията бяха съпроводени с енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS), проведена с детектор на Bruker.

Светлинна микроскопия. Снимките са направени със светлинен микроскоп Zeiss SteREO Discovery. V8.

Материали

Чрез твърдофазен синтез са получени керамични пигменти. Използвани два вида суровини: чисти - Al_2O_3 , Co_2O_3 , CuO , NiO и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и отпадъчни - пепел от оризови люспи. В половината от пробите аморфния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ е заменен с пепел от оризови люспи. Пепелта е получена при окисление на оризовите люспи във въздушна среда при 600°C . Като хромофори са добавени следните елементи: Co , Cu , и Ni в количество 8%. В таблица 1 е представен съставът на пробите.

Таблица 1. Изходни състави

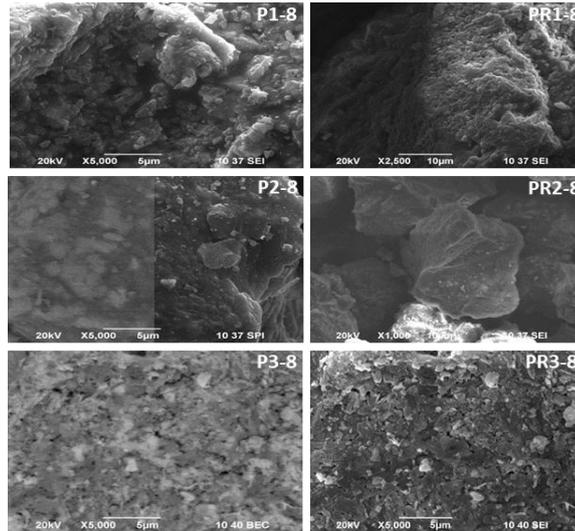
№ на пробата	Състав		Хромофор 8 %
P1-8	Al_2O_3	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Co
P2-8	Al_2O_3	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Cu
P3-8	Al_2O_3	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ni
PR1-8	Al_2O_3	RHA	Co
PR2-8	Al_2O_3	RHA	Cu
PR3-8	Al_2O_3	RHA	Ni

За целите на експеримента съответните количества от изходните материали се претеглят, смесват се и се хомогенизират в планетарна топкова мелница Pulverisette 6 (Fritsch, Germany). Пигментите са синтезирани при крайна температура на изпичане 1450°C с изотермична задръжка 1 час.



Фиг. 1 Фотографски снимки на изпечени пигменти: А с чисти суровини, В с пепел от оризови люспи

Сканираща електронна микроскопия

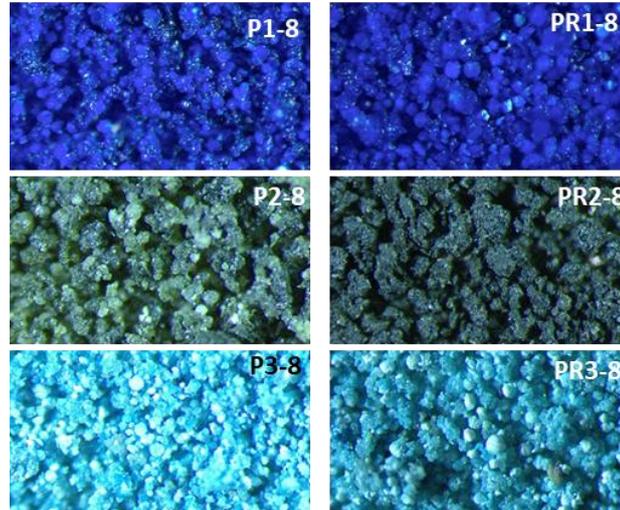


Фиг. 2 СЕМ на всички синтезирани пигменти

СЕМ изображенията на фиг. 2 са типични за структури съдържащи предимно мулит и корунд. Впечатление правят снимките на проби със състав P3-8 и PR3-8. При тях се наблюдава по-финозърнеста структура. Това се потвърждава и от извършената светлинна микроскопия.

Светлинна микроскопия

Снимките са направени със светлинен микроскоп Zeiss SteREO Discovery. V8.

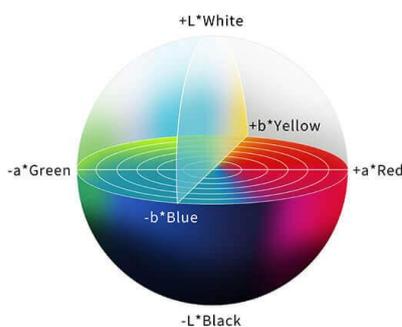


Фиг. 3 Микроскопски снимки на синтезираните пигменти

От снимките става ясно, че при пробите P3-8 и PR3-8, съдържащи Ni размерът на кристалите е най-малък. Образоването на $NiAl_2O_4$ по всяка вероятност пречи на нарастването на мулитовите и корундовите кристали, тъй като известно количество Al_2O_3 се изразходва за получаването на никеловия шпинел.

Измерване на цвета

Цветовите характеристики на пигментите са определени по спектрален начин с помощта на тинтометър Lovibond Tintometer RT 100 Color. Използвана е системата за измерване на цвета CIELab Фиг. 4. Резултатите са представени в таблици 2 и 3.



Фиг. 4 Цветово пространство на системата CIE Lab (<https://www.linshangtech.com/tech/color-space-tech1439.html>)

Таблица 2. Цветови характеристики на пигментите синтезирани от чисти материали

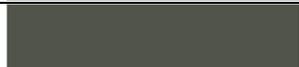
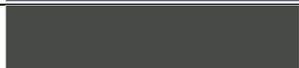
№	Състав	T, °C	Цвят	L*	a *	b *
1	P1-8	1450		30,1	-1,9	-20,1
2	P2-8	1450		34,7	-3,1	5,2
3	P3-8	1450		68,2	-18,2	-6,2

Таблица 3. Цветови характеристики на пигментите синтезирани от чисти и отпадъчни материали

№	Състав	T, °C	Цвят	L*	a *	b *
1	PR1-8	1450		28,5	2,5	-26,2
2	PR2-8	1450		30,8	-1,6	2,1
3	PR3-8	1450		64,9	-15,2	-3,7

Най-хубави и наситени цветове се получават при съставите съдържащи Co. Наблюдава се наситено тъмно синьо при състави P1-8 - b * -20,1 и PR1-8 - b * -26,2.

ИЗВОДИ

Синтезирани са керамични пигменти по метода на твърдофазно спичане при високи температури. Оползотворен е биоотпадък, използвани са и чисти суровини.

Извършена е сканираща електронна микроскопия, която показва структури наподобяващи мулит и корунд. При проби със състав P3-8 и PR3-8 се наблюдават по-финозърнести структури. Това се вижда и на снимките от светлинната микроскопия.

Определени са цветовите характеристики на синтезираните пигменти. Тези показващи най-добрите цветови характеристики са съставите съдържащи Co. Наблюдава се наситено тъмно синьо при състави P1-8 - b * -20,1 и PR1-8 - b * -26,2.

Благодарност: Авторите изказват своята благодарност на фонд „Научни изследвания“ към Министерството на образованието и науката за финансовата подкрепа на настоящата разработка (проект № КП-06-Н87/14).

REFERENCES

- Cheng, Q., Okawa, A., Hasegawa, T., Hayashi, Y., Sekino, T., & Yin, S. (2024). Coloring properties of blue inorganic pigments based on cobalt/nickel doped strontium magnesium β -alumina structure in 3YSZ ceramics. *Ceramics International*, 50, (24), 53580-53591.
- Ding, Y., & Wang, Q. (2024). Preparation and research of new black zirconia ceramics. *Sci. Rep.*, 14, 3197.
- Feng, G., Liu, T., Jiang, F., Guo, Z., Xiao, L., Wu, Q., Zhang, X., Hu, Q., Liu, J., & Liang, J. (2025). Novel (Ni, Mn) co-doping CuFe_5O_8 black ceramic pigment with pinning strengthen effect in high-temperature black zirconia ceramic application. *Ceramics International*, 51 (6), 7502-7509.
- Kar, J. K., Stevens, R., & Bowen, C. R. (2008). Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application. *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (1–2), 77-84.
- Liu, Q., Yang, Y., Chen, H., Zhang, L., Jing, Y., Hu, C., Chen, P., Li, T., Ivanov, M., Hreniak, D., & Li, J. (2024). Fabrication and properties of pink 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics with high toughness. *J. Am. Ceram. Soc.*, 107, 5881-5892.
- Qiu, C., Gong, Y., Liu, J., Xia, X., Gao, Y., Homewood, K. P., & Lei, B. (2025). The CoNb_2O_6 pigments for brilliant-blue ceramic decoration at high temperatures over 1273 K. *Journal of the European Ceramic Society*, 45, Issue (2), 116935.
- Sani, E., Sciti, D., Capiati, C., & Silvestroni, L. (2020). Colored zirconia with high absorbance and solar selectivity. *Scr. Mater.*, 186, 147-151.
- Wang, Z., Wang, Q., Liu, Q., Suthirakun, S., Kaewraung, W., Jiang, P., Zhao H., Xin, X., & Subramanian, M. A. (2024). Application and properties of Co^{2+} -doped $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ blue pigments in glazes. *ACS Appl. Opt. Mater.*, (2), 313-322.
- Wang, Z., Wang, Q., Wang, Y., Siritanon, T., Subramanian, M. A., & Jiang, P. (2024). Synthesis properties and application of intense blue/green pigments based on Co/Cr doped Mg_2TiO_4 with excess MgO. *Opt. Mater.*, 148.
- <https://www.linshangtech.com/tech/color-space-tech1439.html>