

不锈钢粉尘制备 Fe–Cr–Ni–Mn 系黑色陶瓷颜料

李治桥^{1,2}, 张 翔^{1,2}, 马国军¹, 郑顶立¹, 刘孟珂², 王 强²

(1. 武汉科技大学, 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;

2. 武汉科技大学, 钢铁冶金新工艺湖北省重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 不锈钢粉尘中所富含的过渡金属元素, 如 Fe、Cr、Ni 和 Mn, 可用于制备黑色陶瓷颜料, 从而实现不锈钢粉尘的无害化、资源化利用, 并可为无钴黑色陶瓷颜料的开发提供新途径。根据 Fe–Cr–Ni–Mn 系黑色颜料的呈色机理, 在不锈钢粉尘中添加适量化学试剂 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO 和 NiO , 调节上述组分在混合物料中摩尔比为 6:1:1:1。研究了不同工艺条件下所烧制黑色陶瓷颜料色度值的变化规律, 并对颜料的呈色机理进行探讨。结果表明: 烧制温度过高或保温时间过长都将导致含 Cr 尖晶石相分解, 从而对颜料的呈色性能造成不利影响; 颜料最佳烧制工艺为烧制温度 1 175 °C、保温 30 min、采用随炉冷却方式, 所制备颜料的 L^* 值、 a^* 值和 b^* 值分别为 37.20、0.13 与 0.02, 其所含主要物相为 Fe_2O_3 与复合尖晶石相; 颜料对可见光各波段的吸光度基本一致, 禁带宽度为 0.88 eV, 呈纯正黑色, 同时颜料颗粒细小、粒径分布均匀、分散性好, 尖晶石相平均晶粒尺寸为 26.795 nm, 且颜料在 20~1 100 °C 范围内显示出优异的热稳定性; 将颜料应用于制备的陶瓷呈色效果良好, 上述结果表明, 所制备黑色陶瓷颜料具备优异的着色能力和应用潜力。

关键词: 不锈钢粉尘; 黑色陶瓷颜料; 过渡金属元素; 尖晶石

中图分类号: TQ174.4+5 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1557-09

网络出版时间: 2022-05-30



Preparation of Fe–Cr–Ni–Mn Black Ceramic Pigment from Stainless Steelmaking Dust

LI Zhiqiao^{1,2}, ZHANG Xiang^{1,2}, MA Guojun¹, ZHENG Dingli¹, LIU Mengke², WANG Qiang²

(1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Provincial Key Laboratory for New Processes of Ironmaking and Steelmaking, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The rich transition metal elements in stainless steelmaking dust, such as Fe, Cr, Ni, and Mn, can be used to prepare black ceramic pigments. The stainless steelmaking dust can be utilized to prepare cobalt-free black ceramic pigments. According to the color mechanism of Fe–Cr–Ni–Mn black pigment, an appropriate amount of chemical reagents Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO and NiO was added into stainless steel making dust in a mixed mass ratio of 6:1:1:1. The chromaticity value vibration rules of black ceramic pigments prepared under different conditions were investigated, and the coloring mechanism of the pigments was discussed as well. The results show that a high firing temperature or a long holding time causes the decomposition of Cr-containing spinel phase, adversely affecting the coloring properties of the pigment. The optimum firing process of the pigment is the firing temperature of 1 175 °C, the holding time of 30 min, and the furnace cooling method. The L^* , a^* and b^* values of the prepared pigment are 37.20, 0.13 and 0.02, respectively, and the main phases in the pigment are Fe_2O_3 and mixed spinels. The absorbance of the pigment to each visible light wavelength band is basically the same, and the bandgap of the pigment is 0.88 eV. The color of the pigment is black. The average grain size of spinels is only 26.795 nm, and the pigment has a superior thermal stability at 20–1 100 °C. The ceramic has a good color performance when the pigment is used to prepare the ceramic. It is indicated that the prepared black ceramic pigment with the superior coloring property has a promising application potential.

Keywords: stainless steelmaking dust; black ceramic pigments; transition metal elements; spinel

收稿日期: 2021-10-09。 修订日期: 2021-12-07。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51904212)。

第一作者: 李治桥(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张 翔(1991—), 男, 博士, 实验师。

Received date: 2021-10-09. Revised date: 2021-12-07.

First author: LI Zhiqiao(1997—), male, Master candidate.

E-mail: Lzq@wust.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Xiang (1991—), male, Ph.D., Technician.

E-mail: zx91@wust.edu.cn

不锈钢粉尘是不锈钢冶炼过程中的副产品，其重金属元素含量较高，若将其堆存或填埋处理，重金属元素易溶出，导致水土污染，因此被 EPA(美国环境保护局)列为有毒固体废弃物^[1-2]。同时，不锈钢粉尘含有大量的 Fe、Cr 和 Ni 等元素，是具有回收利用价值的 2 次资源，但整体利用率较低，大部分仅作堆存处理^[3]。目前，普遍通过直接还原或熔融还原工艺回收不锈钢粉尘中的金属元素，合金产物被返回至冶炼流程中^[4-5]，主要处理技术有：瑞典 Scan Dust AB 等离子技术、美国 Inmetco Process 和 Fasmet/Fastmelt 技术、日本 STAR 炉工艺及国内中南大学一步还原直接回收工艺和太钢电炉直接还原回收不锈钢粉尘技术等。但上述工艺存在还原温度高(1 500 ℃以上)、工艺复杂、Cr 回收率不稳定和产生 2 次污染等问题^[6]。因此，如何实现不锈钢粉尘的高效资源化、增值化利用具有十分重要的意义。

在陶瓷装饰领域，黑色陶瓷颜料用量约占陶瓷颜料总用量的 25%^[7]，在其传统生产工艺中，原料主要为过渡金属元素的氧化物或可溶性盐，并且为获得纯正黑色，需加入价格不菲的 Co_2O_3 ，导致生产成本居高不下^[8-9]。因而，采用廉价的天然矿物原料或工业固废制备无钴黑色陶瓷颜料受到关注。Costa 等^[10]将富含 Cr、Ni 的电镀污泥同钢丝拉拔过程中所产生的富含 Fe_2O_3 的污泥按不同比例混合，采用固态反应法制备黑色陶瓷颜料，颜料的主要物相为 Cr-Fe-Ni 系黑色尖晶石 $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ 。He 等^[11]以煅烧皮革废物为原料制备出蓝绿色与黑色颜料。Ren 等^[12]以钛渣与硫铁矿为原料制备出纳米磁铁矿黑色陶瓷颜料。由此可见，采用富含过渡金属元素的工业固废制备无钴黑色陶瓷颜料，不仅能获得性能优良的黑色陶瓷颜料，同时能进一步降低成本，此外还能获得良好的环境效应，具有极大的应用前景。

不锈钢粉尘作为工业固废的一种，富含过渡金属元素，根据其成分特点可制备出基于尖晶石结构的黑色陶瓷颜料，即 $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$ 和 $(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ 等^[13-15]。因此将不锈钢粉尘用于制备无钴黑色陶瓷颜料，不仅能削弱其

堆存过程中对环境的危害，同时能够实现有价金属元素的资源化利用。

本工作以不锈钢粉尘为原料制备 Fe-Cr-Ni-Mn 系黑色陶瓷颜料，探究了烧制温度、保温时间和冷却方式等工艺参数对颜料物相组成与呈色的影响规律，并分析了颜料的呈色机理，可为工业化应用提供相应的理论指导。

1 实验

1.1 原料

以不锈钢粉尘、坯泥和纯化学试剂(包括 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO 和 NiO ，且均为分析纯)为原料，其中，不锈钢粉尘与坯泥分别来自于国内西南某不锈钢厂与颜料厂，化学组成如表 1 所示。由表 1 可知，不锈钢粉尘含有大量的 Fe_2O_3 (58.35%，质量分数)和 Cr_2O_3 (15.19%)，同时含有一定量的 MnO (4.52%) 和 NiO (2.99%)，而坯泥的主要成分为 SiO_2 (66.41%) 和 Al_2O_3 (20.29%)。通过对不锈钢粉尘和坯泥分别进行物相分析(图 1)，可知不锈钢粉尘主要物相组成为 FeCr_2O_4 、 NiFe_2O_4 和 Fe_2O_3 ，坯泥的主要物相为石英、钠长石、高岭石和伊利石。

1.2 颜料的制备与应用

基于前期研究结果^[16]，首先在干燥后的不锈钢粉尘中掺入一定的化学试剂，并调整混合物料中 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 NiO 和 MnO 之间的摩尔比为 6:1:1:1，然后采用翻转摇匀仪(DR-MIX)对混合物料进行混匀，混匀时间为 30 min。随后将装有混匀物料的刚玉坩埚置于马弗炉(SX2-10-13)中，通电升温至目标温度，升温速率为 10 ℃/min，当达到目标温度(1 100、1 150、1 175、1 200 ℃或 1 250 ℃)后保温一定时间(15、30、45 min 或 60 min)后以特定方式冷却至室温(炉冷、空冷或水淬)，随后将所烧制的颜料样品研磨至 150 μm 以下进行测试表征。

将优化工艺条件下制备的研磨后颜料，分别按不同质量分数(0%、6%、8%和 10%)与坯泥混合均匀，混合物料质量为 8.5 g，并在 20 MPa 条件下压制成直径为 20 mm 的圆柱试样，随后在烧制温度为 1 150 ℃条件下保温 30 min 制备得到陶瓷。

表 1 不锈钢粉尘和坯泥的化学成分

Table 1 Chemical compositions of stainless steelmaking dust and ceramic base body

w/%

Component	Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	MnO	MgO	CaO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	K_2O	Na_2O
Stainless steelmaking dust	58.35	15.19	4.52	2.99	1.73	1.76	4.31	0.71				
Ceramic base body	0.55				1.35	1.00		20.29	66.41	0.21	1.01	2.82

w—Mass fraction.

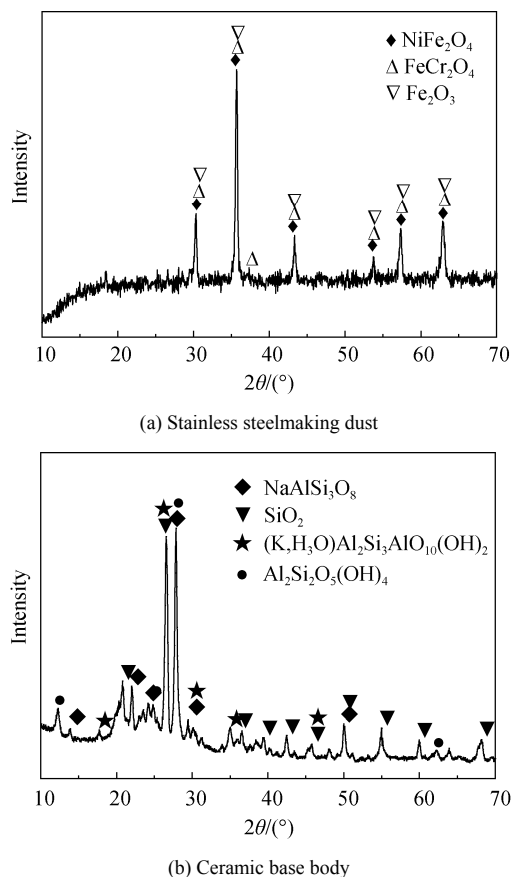


图 1 不锈钢粉尘和坯泥的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of stainless steelmaking dust and ceramic base body

1.3 样品表征

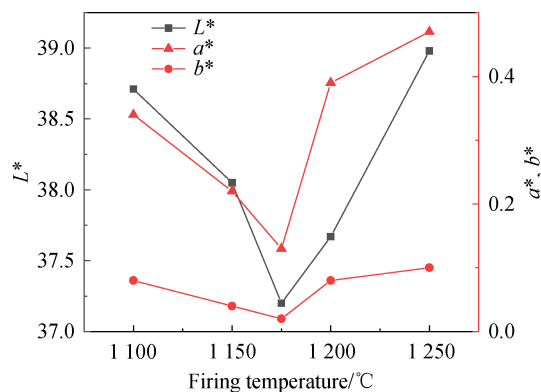
采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 K_{α} 辐射、管电压 40 kV、管电流 40 mA、 2θ 扫描范围 $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$ ，扫描速率 $2^{\circ}/\text{min}$)对颜料样品的物相组成进行分析，并根据 XRD 数据，使用 Scherrer 公式 $D = K\lambda / (B\cos\theta)$ 计算得到样品的平均晶粒尺寸，其中： D 为晶粒尺寸，nm； K 为 Scherrer 常数，等于 0.9； λ 为 X 射线波长，等于 0.154 nm； $B(\text{FWHM})$ 为半峰宽； θ 为衍射角。使用 Nova NanoSEM400 型场发射扫描电子显微镜(测试电压 18 kV，BSED 模式)和 350PentaFETX-3 型能量色散 X 射线能谱仪器(EDS)进行显微形貌观察与微区成分分析。使用 SC10 NR10QC 型便携式色差仪对颜料的色度值(L^* 值、 a^* 值和 b^* 值)进行测量。 L^* 、 a^* 和 b^* 是由国际照明委员会(CIE)开发的颜色模型。在该系统中， L^* 值表示颜色的明暗，为白色($L^*=100$)到黑色($L^*=0$)的标度； a^* 值和 b^* 值分别表示绿色($-a^*$)到红色($+a^*$)、蓝色($-b^*$)到黄色($+b^*$)的标度，并可通过 a^* 值和 b^* 值推算出色饱和度 $C^*=[(a^*)^2+(b^*)^2]^{1/2}$ 。当 L^* 值、 a^* 值、 b^* 值和 C^* 值越接近于 0，颜料的黑色

越纯正，呈色性能越好^[17]。采用 UV-2600 型紫外-可见分光光度计(以 BaSO_4 作基底，积分球漫反射方式)测量颜料样品在 380~780 nm 范围内的漫反射光谱，并利用 Kubelka-Munk 公式 $F(R)=(1-R)^2$ 推算出制备黑色颜料样品的禁带宽度，其中： $R=1/10^4$ ； A 为吸光度(量纲为 1)。然后以 $E=1240/\lambda$ 为横坐标(λ 为对应波长，nm)， $[F(R)*E]^{1/2}$ 为纵坐标作图，对所做图形作切线，切线在横坐标上的截距即为禁带宽度。使用 Nicolet iS50 型 Fourier 红外光谱仪(采用 KBr 压片法)，测试得到颜料样品的红外光谱，测试波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。为测试颜料的热稳定性，利用差示扫描量热仪 SEA449C (空气气氛，空气流量为 50 mL/min，升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)对所制备颜料样品由室温加热至 1200°C 进行差热-热重分析。通过激光粒度分析仪 Mastersizer2000 (测试范围 $0.02 \sim 2000 \mu\text{m}$)对颜料样品进行粒度分析。

2 结果与讨论

2.1 烧制温度对颜料呈色的影响

图 2 为不同烧制温度下保温 30 min 并采用炉冷所制备颜料的色度值。由图 2 可见，随着烧制温度的升高，颜料的 L^* 值、 a^* 值和 b^* 值均呈现出先下降后上升的趋势，且在烧制温度为 1175°C 时均为最小，呈色性能最优。



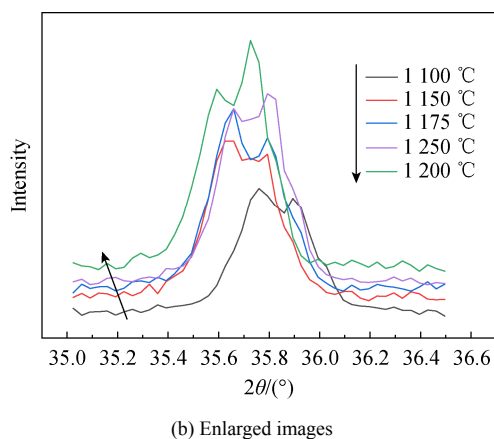
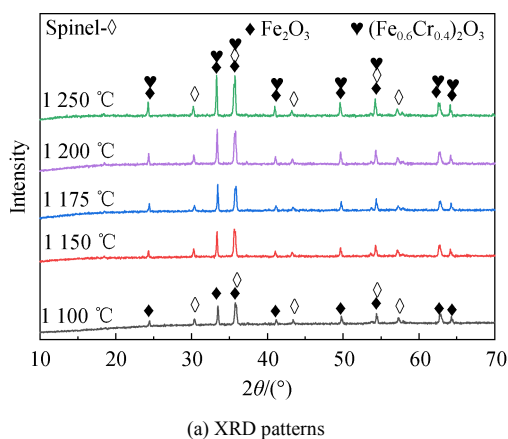
Holding time 30 min with furnace cooling.

图 2 不同烧制温度下所制备颜料的色度值

Fig. 2 Chromaticity values of pigments at different firing temperatures

图 3 为在不同烧制温度所制备颜料的 XRD 谱与尖晶石相特征峰区域放大图。由图 3a 可知，混合物料在 1100°C 时已发生反应，此温度条件下所制颜料的尖晶石以复合相形式存在。其中：一部分由不锈钢粉尘所带入(如 NiFe_2O_4 和 FeCr_2O_4)；另一部分为不锈钢粉尘与所添加化学试剂反应生成，该

混合尖晶石体系具有优异的黑色呈色性能与晶体结构^[18]。由图 3b 可知,随着烧制温度从 1 100 °C 升至 1 200 °C,尖晶石相特征衍射峰变得越来越尖锐,表明颜料样品结晶良好。但当烧制温度为 1 200 °C 时,颜料样品目测出现团聚,这可能是由于原料中所含 Fe_2O_3 与 SiO_2 反应生成低熔点的铁橄榄石所致^[19]。进一步提高至 1 250 °C 时,颜料物相中出现新的固溶体相($\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$) $_2\text{O}_3$,这是由于高温下含 Cr 尖晶石相发生分解,分解所产生游离态的 Cr_2O_3 与原料中的 Fe_2O_3 反应生成($\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$) $_2\text{O}_3$ 固溶体相^[20–21],这与图 3b 中该温度下尖晶石相衍射峰强度降低相一致。采用不锈钢粉尘制备尖晶石颜料时,为确保颜料具有优异的结晶度和尖晶石结构,需对颜料充分煅烧,并协同考虑颜料呈色与能耗,因此选择烧制温度为 1 175 °C 开展进一步研究。



Holding time 30 min with furnace cooling.

图 3 不同烧制温度下所制备颜料的 XRD 谱与尖晶石相特征峰区域放大图

Fig. 3 XRD patterns of pigments and enlarged images of characteristic peak region of spinel phases at different firing temperatures

根据 XRD 数据,对尖晶石相最强衍射峰(311)使用 Scherrer 公式与 Bragg 公式计算颜料的晶格常

数和平均晶粒尺寸,结果如表 2 所示。表 2 中 D_{hkl} 为晶面间距; a 、 b 和 c 为晶格常数,由于尖晶石结构属于立方晶系,因此 $a=b=c$ 。由表 2 可知,所制备颜料样品的晶格常数与单一尖晶石相的晶格常数之间存在差异,如 NiFe_2O_4 (ICDD 00–023–1119, 晶格常数为 0.837 nm),表明颜料中为复合尖晶石相。此外,随着烧制温度升高,半峰宽(FWHM)逐渐减小,表明颜料结晶度升高,同时颜料样品的晶格常数和平均晶粒尺寸均增加,这是由于原子扩散能力增加导致晶体膨胀加剧所致。

表 2 不同烧制温度下所制备颜料中尖晶石相的晶胞参数和平均晶粒尺寸

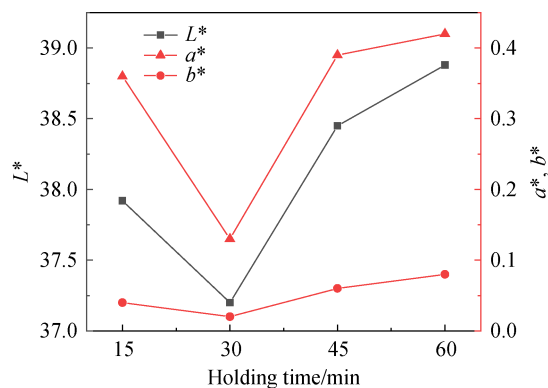
Table 2 Lattice parameters and average crystallite size of spinel phases in pigments at different firing temperatures

Temperature/°C	$2\theta/^\circ$	FWHM	D_{hkl}/nm	$a=b=c/\text{nm}$	D/nm
1 100	35.82	0.327	0.250	0.830	25.248
1 150	35.69	0.312	0.251	0.833	26.452
1 175	35.68	0.308	0.251	0.834	26.795
1 200	35.81	0.305	0.250	0.831	27.068
1 250	35.74	0.304	0.251	0.832	27.152

Holding time 30 min with furnace cooling.

2.2 保温时间对颜料呈色的影响

保温时间的变化将直接影响颜料呈色,若保温时间过短,尖晶石相无法完全形成,而时间过长则会导致尖晶石相分解,因此必须选择合理的保温时间。在烧制温度为 1 175 °C、随炉冷却条件下,不同保温时间对所制备颜料色度值的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随保温时间由 15 min 延长至 30 min,所制备颜料的 L^* 值和 a^* 值均显著降低,但对 b^* 值的影响并不显著;随着保温时间进一步延长至 60 min,颜料 L^* 值、 a^* 值和 b^* 值均显著上升,呈色性能降低。

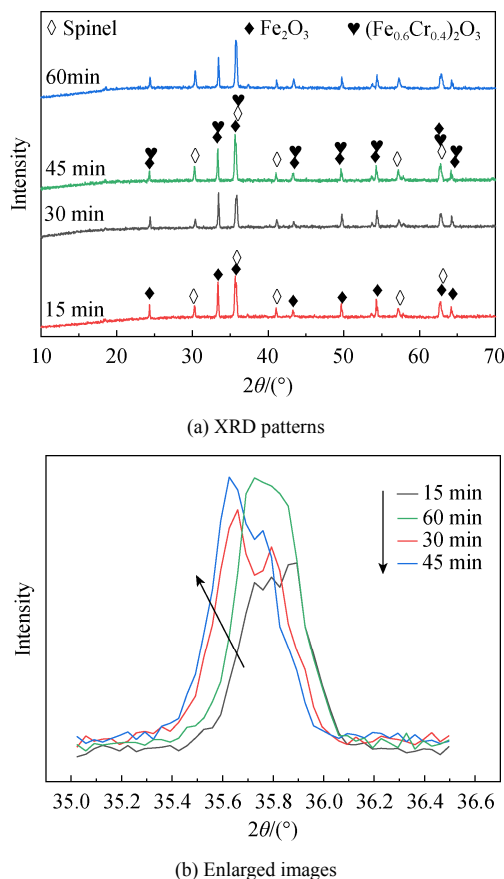


Firing temperature 1 175 °C with furnace cooling.

图 4 不同保温时间所制备颜料的色度值

Fig. 4 Chromaticity values of pigments prepared with different holding times

图 5 为不同保温时间下颜料的 XRD 谱与尖晶石相特征峰区域放大图。由图 5a 可知, 当保温时间为 15 min 时, 颜料主要由 Fe_2O_3 与复合尖晶石相组成。如图 5b 所示, 随着保温时间的延长, 尖晶石衍射峰强度逐渐增加, 但增幅呈下降趋势, 这是由于固相反应速率决速步通常为扩散步骤, 而保温时间并不是改变扩散速率的决定性因素。此外, 当保温时间为 45 min 时, 物相中出现 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ 固溶体相, 表明长时间焙烧将促使 Cr^{3+} 从尖晶石相中析出。



Firing temperature 1 175 °C with furnace cooling.

图 5 不同保温时间所制备颜料的 XRD 谱与尖晶石相特征峰区域放大图

Fig. 5 XRD patterns of pigments and enlarged images of characteristic peak region of spinel phases at different holding times

表 3 为烧制温度为 1 175 °C 随炉冷却条件下不同保温时间所制备颜料中尖晶石相的晶胞参数与平均晶粒尺寸。由表 3 可知, 随着保温时间的延长, 颜料中尖晶石相的半峰宽减小, 这表明尖晶石相的结晶度相应提升, 同时能够为晶粒长大提供更多时间, 导致晶粒尺寸增加。根据光的散射理论^[22], 当晶粒尺寸较大时, 相同体积条件下颜料晶粒数量减少, 颜料对近红外光的多重散射减弱, 导致吸收降

低, 即颜料黑色呈色变差。综合考虑颜料呈色、结晶度和平均晶粒尺寸, 保温时间选取 30 min 为宜。

表 3 不同保温时间所制备颜料中尖晶石相的晶胞参数和平均晶粒尺寸

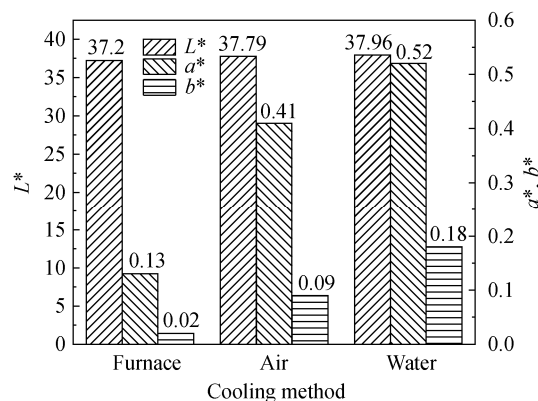
Table 3 Lattice parameters and average crystallite size of spinel phases in pigments at different holding times

Hold time/min	$2\theta(^{\circ})$	FWHM	D_{hkl}/nm	$a=b=c/\text{nm}$	D/nm
15	35.71	0.328	0.251	0.833	25.163
30	35.68	0.308	0.251	0.834	26.795
45	35.68	0.291	0.251	0.834	28.360
60	35.78	0.278	0.251	0.831	29.695

Firing temperature is 1 175 °C with furnace cooling.

2.3 冷却方式对颜料呈色的影响

图 6 为在烧制温度 1 175 °C、保温时间 30 min 条件下, 采用炉冷、空冷及水淬 3 种冷却制度所制备颜料的色度值。由图 6 可知, 采用空冷或水淬所制备颜料的 L^* 值、 a^* 值和 b^* 值均显著高于采用炉冷方式的色度值, 且颜料呈色效果由好至差依次为: 炉冷、空冷和水淬, 这可能是由于采用炉冷或空冷时, 复合尖晶石相中所含 Fe_3O_4 被氧化为 Fe_2O_3 , 并进一步与 NiO 反应生成黑色 NiFe_2O_4 ; 而采用水淬时, Fe_3O_4 将被快速固定^[23-24]。采用炉冷方式进行冷却时, 颜料中尖晶石相的峰值显著高于采用空冷时。为确保颜料具有较好的呈色性能, 采用随炉冷却方式更佳。



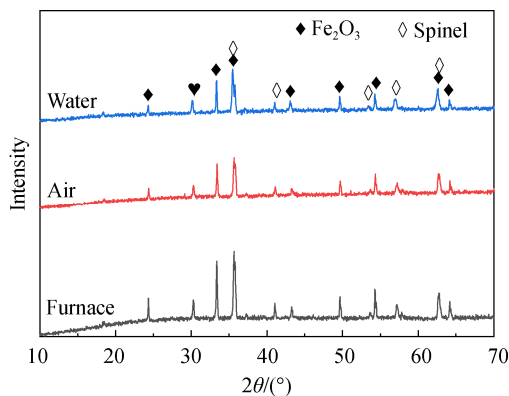
Firing temperature 1 175 °C with holding time 30 min.

图 6 不同冷却方式下颜料的色度值

Fig. 6 Chromaticity values of pigments under different cooling methods

表 4 为烧制温度 1 175 °C 保温 30 min 时不同冷却方式下颜料中尖晶石相晶胞参数与平均晶粒尺寸。由表 4 可知, 水淬与空冷均将明显降低尖晶石相的结晶度与平均晶粒尺寸, 同时冷却速率越快, 降幅更为显著。这主要是由于在快速冷却条件下,

尖晶石相尚未完全长大却已快速固定, 从而导致结晶度下降。此外, 结合表 2 和表 3 可知, 冷却方式对颜料中尖晶石相的晶胞参数和平均晶粒尺寸的影响最为显著。



Firing temperature is 1 175 °C with holding time 30 min.

图 7 不同冷却方式下颜料的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of pigments under different cooling methods

表 4 不同冷却方式下颜料中尖晶石相的晶胞参数和平均晶粒尺寸

Table 4 Lattice parameters and average crystallite size of samples under different cooling methods

Cooling method	$2\theta(^{\circ})$	FWHM	D_{hkl}/nm	$a=b=c/\text{nm}$	D/nm
Furnace cooling	35.68	0.308	0.251	0.834	26.795
Air cooling	35.72	0.366	0.251	0.833	22.551
Water quenching	35.54	0.440	0.252	0.837	18.749

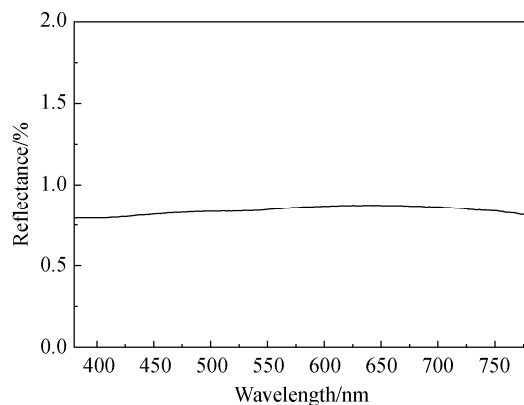
Firing temperature 1 175 °C with holding time 30 min.

2.4 颜料表征及呈色机理分析

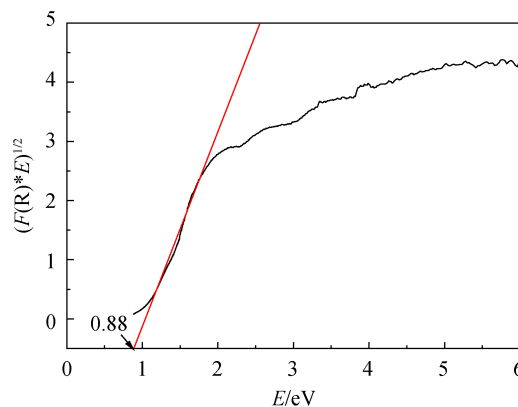
基于以上实验结果, 采用不锈钢粉尘制备黑色陶瓷颜料的优化工艺参数为: 烧制温度为 1 175 °C、保温时间为 30 min、采用随炉冷却方式。为探明优化工艺条件下颜料呈色性能, 因此有对该条件下所制备的颜料进行相关表征, 并分析其呈色机理。图 8a 为优化工艺条件下所制备黑色颜料的紫外-可见光谱图, 可知颜料在 380~780 nm 可见光范围内曲线基本呈水平状态, 这表明其对各波段吸光度基本相同, 且吸光度数值较低。但在 650 nm 附近的红光波段有小幅上升, 表明颜料微弱反射红光, 这是由于不锈钢粉尘所含有的杂质元素 Mg、Si 和 Al 等元素不利于呈色, 导致颜料的 a^* 为正值^[25–26]。

所制备尖晶石型黑色颜料呈色是由于 Fe、Cr、Ni 和 Mn 4 种过渡金属元素的最外层非球形对称结构的 4d 导带与价带(B 位元素和 O 2p 组成的杂化轨道)之间电荷迁移所致, 而迁移所需最小能量为禁带宽度。图 8b 为由紫外-可见光谱图推导出的禁带宽

度, 如图所示, 所制备颜料禁带宽度(E_g)为 0.88 eV。由于颜料主要以混合尖晶石相, 轨道杂化效应的存在将导致禁带宽度减小^[26]。此外, 尖晶石结构中空位与缺陷也会对禁带宽度产生影响。当 $E_g < 1.7$ eV 时物质为黑色^[27], 且禁带宽度越小, 颜料呈色越黑。因此, 所制备黑色颜料呈色纯正。



(a) UV-Vis light reflection spectrum



(b) Band gap

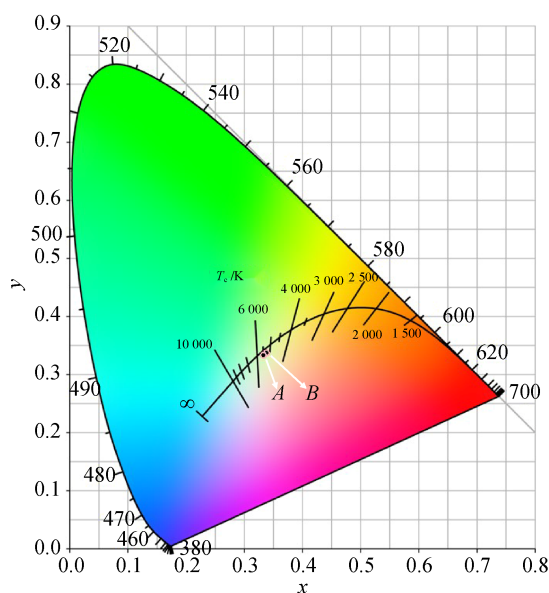
Firing temperature is 1 175 °C with holding time 30 min and furnace cooling.

图 8 所制备颜料的紫外-可见光反射光谱与禁带宽度
Fig. 8 UV-Visible light reflection spectrum and band gap of pigment

依据所制备颜料的漫反射光谱测试结果, 使用色度图对优化工艺后颜料颜色进一步分析, 结果如图 9 所示。其中, 图 9 中点 A 为白点, 该点处色饱和度和为 0, 即消色点, 其颜色可能为黑色, 也可能为白色。点 A 对应 CIE 色度坐标为: $x=0.333 3$ 、 $y=0.333 3$ 。对于黑色颜料, 其色坐标越接近于点 A, 黑色纯正度越高。点 B 为所制备颜料所对应色坐标: $x=0.338 7$ 、 $y=0.337 3$, 该点坐标与点 A 几乎重合, 表明该点色饱和度接近于 0, 因而所制备颜料黑色纯正。

图 10 为制备颜料的微观形貌、能谱和粒径分布图。由图 10a 可知, 所制备颜料颗粒粒径分布均匀

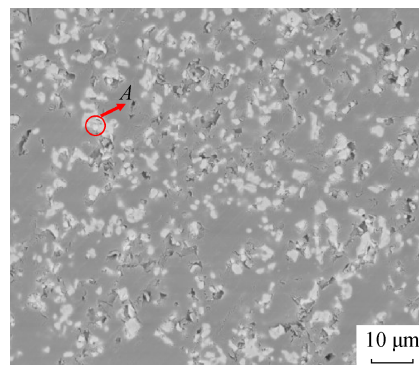
且细小, 分散性较好, 呈不规则多面体状, 部分颗粒存在轻微团聚。此外, 所制备颜料颗粒均显示出相似的原子衬度, 即原子组成近乎一致。图 10b 为特征位置点 A 处的能谱, 分析可知, 点 A 处的过渡金属元素 Fe、Cr、Ni 和 Mn 的含量均较高, 同时具有高的 O 含量, 这与颜料物相中的混合尖晶石相一致。结合图 10a 分析表明, 所制备颜料物相中所含主要物相为尖晶石。进一步对所制备颜料粒径分析如图 10c 所示, 颜料颗粒粒径主要分布范围为 1~10 μm , 平均粒径约为 3.5 μm 。



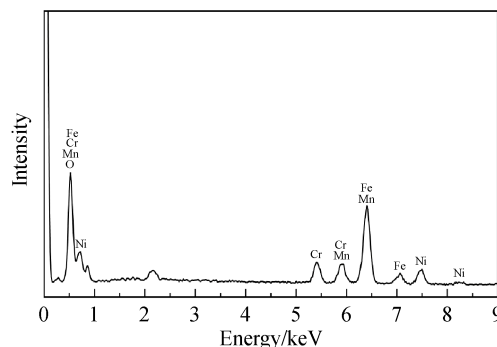
Firing temperature 1 175 °C with holding time 30 min and furnace cooling.

图 9 所制备颜料的色度图
Fig. 9 Chromaticity diagram of pigment

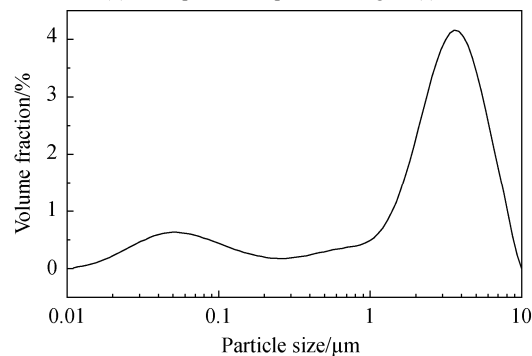
图 11 所制备颜料的红外光谱。由图 11 可见, 固体颜料的红外波段通常与晶格中离子的振动有关^[28], 在能带范围为 1 000~4 000 cm^{-1} 区域内的吸收振动峰属于 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和水分子的伸缩振动和弯曲振动峰, 其中 3 444 cm^{-1} 处的强宽带和 1 605 cm^{-1} 处强度较低带, 为吸附水分子的伸缩振动和弯曲振动产生的峰^[29-30]。尖晶石中吸收振动位置不同是由八面体和四面体位置处金属阳离子与 O^{2-} 的距离不同引起的。400~600 cm^{-1} 范围内的吸收振动峰则分别对应尖晶石的四面体和八面体位置, 这表明颜料中存在尖晶石结构, 其结果与 XRD 谱一致, 其中 571 cm^{-1} 处较高的吸收振动带为四面体络合物的固有振动, 然而 400 cm^{-1} 处并未出现明显 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 对应的八面体峰, 这是由于其细小的尖晶石颗粒导致该峰变宽所致^[31-33]。



(a) SEM photograph



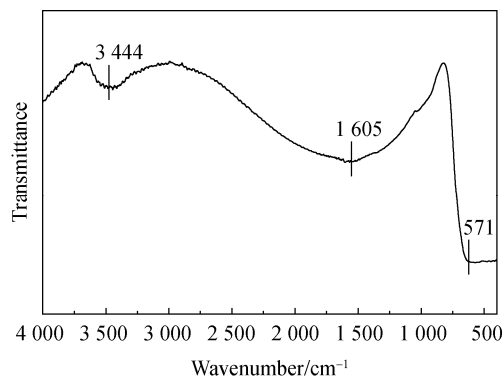
(b) EDS spectrum of point A in Fig. 10 (a)



(c) Particle size distribution

图 10 烧制温度 1 175 °C 保温时间 30 min 采用随炉冷却所制备颜料

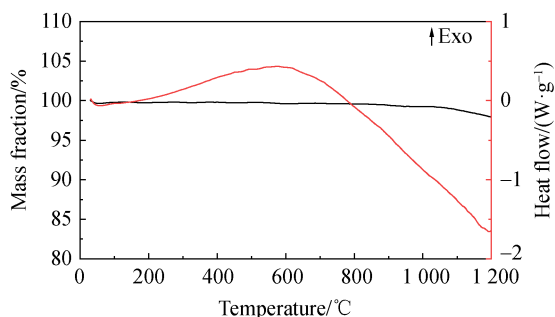
Fig. 10 Pigment prepared at firing temperature 1 175 °C with holding time 30 min and furnace cooling



Firing temperature is 1 175 °C with holding time 30 min and furnace cooling.

图 11 制备颜料的红外光谱
Fig. 11 FT-IR spectra of pigment

利用 TG-DSC 曲线分析所制备不锈钢粉尘颜料的热稳定性, 结果如图 12 所示。由图 12 可知, DSC 曲线于 600 °C 处存在放热峰, 主要是颜料中残存的微量 Fe_3O_4 被氧化所致, 在 20~1 100 °C 的范围内颜料几乎无质量变化, 表明颜料在该温度区间显示出优异的热稳定性。当温度为 1 200 °C 时, TG 曲线显示出的轻微质量损失与 DSC 曲线的吸热峰主要归因于高温下尖晶石物相的分解。



Firing temperature is 1 175 °C with holding time 30 min and furnace cooling.

图 12 所制备颜料的 TG-DSC 曲线

Fig. 12 TG-DSC curves of pigment

进一步将所制备颜料的色度值与相关文献中钴黑颜料和部分采用其他种类固废所制黑色陶瓷颜料的色度值之间进行对比, 如表 5 所示。由表 5 可知, 采用不锈钢粉尘所制备颜料的 L^* 值(37.20)与色饱和度 C^* (0.13)均低于采用其他种类固废所制颜料的对应值, 这表明其黑色呈色更佳, 与林东恩等^[34]所制备含钴黑色陶瓷颜料相比, 虽然本研究所制颜料的 L^* 值较大, 但色饱和度更低, 2 类颜料整体呈色效果相近。

表 5 所制备颜料与不同种类黑色颜料色度值对比

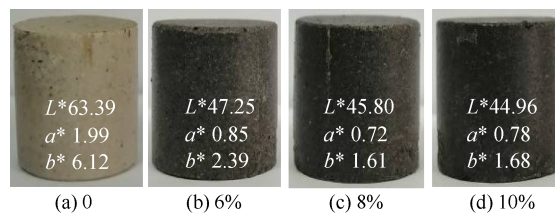
Table 5 Comparison of chromaticity values of prepared pigments and different types of black pigments

Raw materials	L^*	a^*	b^*	C^*
Stainless steel dust	37.20	0.13	0.02	0.13
Titanium slag ^[13]	39.85	0.56	-0.36	0.67
Cobalt-containing chemical reagent ^[34]	20.09	-0.41	3.77	3.79
Jarosite precipitates ^[35]	40.58	-0.15	0.62	0.64

2.5 颜料应用

将优化工艺条件下所制备颜料用于烧制陶瓷, 不同颜料添加量下陶瓷的形貌如图 13 所示。由图 13 可知, 当颜料添加量增至 8% 时, 陶瓷表面的 L^* 值、 a^* 值和 b^* 值均显著降低, 陶瓷黑色越纯正, 且表面无明显裂纹与缺陷, 这表明所制备颜料与坯泥之间具有良好的适配性; 随着颜料添加量进一步提

高至 10%, 陶瓷的色度值无显著变化。这表明, 所制备颜料具有优异的着色能力和应用潜力。



Firing temperature is 1 150 °C with holding time 30 min and furnace cooling.

图 13 不同颜料添加量下陶瓷的形貌

Fig. 13 Morphologies of ceramics at different pigment addition amounts

3 结论

1) 利用不锈钢粉尘和纯化学试剂制备无钴黑色陶瓷颜料, 在混合物料中 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO 和 NiO 之间摩尔比为 6:1:1:1 条件下, 最佳烧制工艺参数为烧制温度 1 175 °C、保温 30 min、采用随炉冷却方式, 此条件下所制备颜料的 L^* 值、 a^* 值和 b^* 值分别为 37.20、0.13 与 0.02, 其物相组成为 Fe_2O_3 与复合尖晶石相;

2) 烧制温度过高或保温时间过长都将导致含 Cr 尖晶石相分解, 分解产物游离态 Cr_2O_3 将与原料中的 Fe_2O_3 反应生成 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ 固溶体相, 对颜料的呈色性能造成不利影响;

3) 最佳工艺条件下所制备颜料对可见光各波段的吸光度基本一致, 禁带宽度为 0.88 eV, 颜料呈纯正黑色, 同时具有颗粒细小、粒径分布均匀、分散性好的特点, 所含尖晶石相平均晶粒尺寸仅为 26.795 nm, 且颜料在 20~1 100 °C 范围内显示出优异的热稳定性, 将颜料应用于陶瓷显示出良好的着色能力。

参考文献:

- [1] MA G, FAN W, XUE Z, et al. Leachability and fraction of heavy metals in stainless steelmaking plant dusts[J]. Acta Metall Sin-Engl, 2010, 23(4): 267–276.
- [2] SOFILIC T, RASTOVCAN-MIOC A, CERJAN-STEFANOVIĆ S, et al. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust[J]. J Hazard Mater, 2004, 109(1/3): 59–70.
- [3] 赵海泉, 齐渊洪, 史永林. 不锈钢粉尘的物理化学特性分析[J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(2): 105–110.
ZHAO Haiquan, QI Yuanhong, SHI Yonglin. J Iron Steel Res (in Chinese), 2017, 29(2): 105–110.
- [4] 宋海琛, 彭兵. 不锈钢粉尘综合利用现状及研究进展[J]. 矿产综合利用, 2004, 4(3): 18–22.
SONG Haichen, PENG Bing. Multipurpose Util Miner Resour (in Chinese), 2004, 4(3): 18–22.
- [5] 马国军, 倪红卫, 薛正良. 不锈钢厂电弧炉烟尘处理技术[J]. 特殊钢,

- 2006, 27(6): 37–40.
MA Guojun, NI Hongwei, XUE Zhengliang. Spec Steel (in Chinese), 2006, 27(6): 37–40.
- [6] 赵海泉, 齐渊洪, 史永林, 等. Oxycup工艺处理不锈钢粉尘的试验研究[J]. 材料与冶金学报, 2017, 16(1): 58–62.
ZHAO Haiquan, QI Yuanhong, SHI Yonglin, et al. J Mater Metall (in Chinese), 2017, 16(1): 58–62.
- [7] 张翔, 李治桥, 马国军, 等. 尖晶石型无钴黑色陶瓷颜料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(4): 1318–1329.
ZHANG Xiang, LI Zhiqiao, MA Guojun, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2021, 40(4): 1318–1329.
- [8] MATOVIĆ L, VUJASIN R, KUMRIĆ K, et al. Designing of technological scheme for conversion of Cr-rich electroplating sludge into the black ceramic pigments of consistent composition, following the principles of circular economy[J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(1): 105038.
- [9] 蓝善芳, 胡庆, 江伟辉, 等. 酚醛树脂球为碳源制备C/ZrSiO₄黑色色料[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1927–1934.
LAN Shanfang, HU Qing, JIANG Weihui, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(12): 1927–1934.
- [10] COSTA G, DELLA V P, RIBEIRO M J, et al. Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials[J]. Dyes Pigments, 2008, 77(1): 137–144.
- [11] HE B, DU Y, XU H, et al. Synthesis of ceramic pigments with chromium content from leather waste[J]. T Indian Ceram Soc, 2021, 80(2): 103–109.
- [12] REN G, WANG X, ZHANG Z, et al. Characterization and synthesis of nanometer magnetite black pigment from titanium slag by microwave-assisted reduction method[J]. Dyes Pigments, 2017, 147(2): 24–30.
- [13] ZHANG X, MA G, JIN Y, et al. Preparation of ceramic tiles with black pigments using stainless steel plant dust as a raw material[J]. Ceram Int, 2014, 40(7): 9693–9700.
- [14] 邱柏欣, 顾幸勇, 董伟霞, 等. 利用铬铁废渣制备黑色陶瓷釉[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(3): 396–402.
QIU Boxin, GU Xingyong, DONG Weixia, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(3): 396–402.
- [15] 郭名勇, 王燕民, 潘志东, 等. 溶液燃烧法合成(Co_{0.5}Cu_{0.5})(MnFe)O₄纳米晶陶瓷色料[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(4): 411–417.
GUO Mingyong, WANG Yanmin, PAN Zhidong, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(4): 411–417.
- [16] 王强, 马国军, 张翔, 等. Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO-MnO系黑色陶瓷颜料中着色尖晶石的析出行为[J]. 武汉科技大学学报, 2020, 43(6): 413–418.
WANG Qiang, MA Guojun, ZHANG Xiang, et al. J Wuhan Univ Sci Technol (in Chinese), 2020, 43(6): 413–418.
- [17] 曹春娥, 卢希龙, 陈云霞, 等. 无铅、铋金红粉彩颜料的呈色机理[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(11): 1734–1739.
CAO Chun'e, LU Xilong, CHEN Yunxia, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(11): 1734–1739.
- [18] 李春文, 何代英, 赵彦钊. Ni-Cr-Mn-Fe系黑颜料的合成及呈色[J]. 陶瓷, 1998, (4): 25–27.
LI Chunwen, HE Daiying, ZHAO Yanzhao. Ceramic (in Chinese), 1998, (4): 25–27.
- [19] KLIMM D, GANSCHOW S. The control of iron oxidation state during FeO and olivine crystal growth[J]. J Cryst Growth, 2005, 275(1): 849–854.
- [20] SÁNCHEZ-RAMOS S, DOMÈNECH A, GIMENO-ADELANTADO J V, et al. Thermal decomposition of chromite spinel with chlorite admixture[J]. Thermochim Acta, 2008, 476(1): 11–19.
- [21] 梁翠玲, 曹春娥, 沈华荣, 等. 釉上彩用Fe-Cr系无钴黑色料的合成工艺与表征[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(12): 65–69.
LIANG Cuiling, CAO Chun'e, SHEN Huarong, et al. China Ceram (in Chinese), 2016, 52(12): 65–69.
- [22] MCCLEMENTS D J, CHANTRAPORNCHAI W, CLYDESDALE F. Prediction of food emulsion color using light scattering theory[J]. J Food Sci, 1998, 63(6): 935–939.
- [23] CALBO J, SORLI S, LLUSAR M, et al. Minimisation of toxicity in nickel ferrite black pigment[J]. Brit Ceram T, 2004, 103(1): 3–9.
- [24] BLOSI M, ALBONETTI S, GATTI F, et al. Au-Ag nanoparticles as red pigment in ceramic inks for digital decoration[J]. Dyes Pigments, 2012, 94(2): 355–362.
- [25] 陶锐, 江瑜华, 刘华锋, 等. 金属离子掺杂对BiVO₄黄色颜料性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(3): 371–376.
TAO Rui, JIANG Yuhua, LIU Huafeng, et al. J Ceram (in Chinese), 2019, 40(3): 371–376.
- [26] PRIM S R, FOLGUERAS M V, LIMA M D, et al. Synthesis and characterization of hematite pigment obtained from a steel waste industry[J]. J Hazard Mater, 2011, 192(3): 1307–1313.
- [27] WENDUSU W, IKAWA K, MASUI T, et al. Novel environment-friendly yellow pigments based on (Bi,La)VO₄[J]. Chem Lett, 2011, 40(9): 792–794.
- [28] BRABERS V. Infrared spectra of cubic and tetragonal manganese ferrites[J]. Phys Status Solidi, 2010, 33(2): 563–572.
- [29] MAENSIRI S, MASINGBOON C, BOONCHOM B, et al. A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles using egg white[J]. Scripta Mater, 2007, 56(9): 797–800.
- [30] 孙秀果, 张建民, 彭政. 用二氧化硅表面改性纳米二氧化钛的制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(9): 1174–1177.
SUN Xiuguo, ZHANG Jianmin, PENG Zheng. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(9): 1174–1177.
- [31] GOTIC M, CZAKO-NAGY I, POPOVIC S, et al. Formation of nanocrystalline NiFe₂O₄[J]. Phil Mag Lett, 1998, 78(3): 193–201.
- [32] HANH N, QUY O K, THUY N P, et al. Synthesis of cobalt ferrite nanocrystallites by the forced hydrolysis method and investigation of their magnetic properties[J]. Physica B, 2003, 327(2): 382–384.
- [33] AHN Y, CHOI E J, KIM S, et al. Magnetization and Mössbauer study of cobalt ferrite particles from nanophase cobalt iron carbonate[J]. Mater Lett, 2001, 50(1): 47–52.
- [34] 林东恩, 刘建雄, 张逸伟. 微乳液法制备超细Co-Cr-Fe-Ni钴黑陶瓷颜料[J]. 功能材料, 2013, 44(1): 129–131+135.
LIN Dongen, LIU Jianxiong, ZHANG Yiwei. J Funct Mater (in Chinese), 2013, 44(1): 129–131+135.
- [35] VU H, JANDOV J, HRON T. Recovery of pigment-quality magnetite from jarosite precipitates[J]. Hydrometallurgy, 2010, 101(1): 1–6.