

пригоден для керамических композиционных материалов, имеющих прямой контакт с металлами.

Были исследованы композиции на основе кубического лейцита для получения керамического материала, применяемого в электрических нагревателях установок вакуумного синтеза чистых неорганических соединений.

Установлено, что на основе лейцита кубической сингонии можно получить композиционный керамический материал, обеспечивающий стабильность передачи теплового потока, а также необходимую прочность и постоянство химического состава в интервале температур 400 – 600 °С. Нагревательный элемент с керамическим материалом на основе кубического лейцита применен в установке вакуумного синтеза чистых неорганических соединений на кафедре физики Каунасского технологического университета.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mackert J. R., Butts M. B., Fairhurst C. W. The Effect of the Leucite Transformation on Dental Porcelain Expansion // *Dental Materials*. — 1986. — № 2. — P. 32 – 36.

2. Mackert J. R., Twigs S. W., Evans-Williams A. L. Isothermal Anneal Effect on Leucite Content in Dental Porcelain // *Dental Research*. — 1995. — V. 74. — № 1. — P. 1259 – 1265.

3. Potential Interference of Leucite Crystalization During Porcelain Thermal Expansion Measurement / J. R. Mackert, S. S. Khajotia, C. M. Russel, A. L. Williams // *Dental Materials*. — 1996. — V. 12. — № 1. — P. 8 – 12.

4. Hahn C., Teichert C. Importance of the Glass Ceramic System  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$  in Dental Porcelain // *Ceramics Forum Int.* — 1980. — V. 57. — № 1. — P. 208 – 214.

5. Prasad A., Vaidyanathan T. K. Crystallization of Cubic Leucite Composition Additives // *Dental Research*. — 1990. — V. 69. — № 3. — P. 2 – 10.

6. Effect of Cubic Leucite Stabilization on the Flexural Strength of Feldspathic Dental Porcelain / I. L. Denry, J. R. Mackert, J. A. Holloway, S. F. Rosenstiel // *Dental Research*. — 1996. — V. 75. — № 12. — P. 1928 – 1935.

7. Rasmussen S. T., Groh C. L., O'Brien W. J. Stress Induced Phase Transformation of a Cesium Stabilized Leucite Porcelain and Associated Properties // *Dental materials*. — 1998. — V. 14. — № 6. — P. 202 – 211.

8. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. — М.: Мир, 1976. — 781 с.

9. Баттлер П. М. Гидротермальная химия цеолитов. — М.: Мир, 1985. — 420 с.

УДК 666.291.3:546.831

## ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

И. В. Пищ, Е. В. Радион

Белорусский государственный технологический университет

Данная работа является продолжением наших исследований, посвященных получению пигментов перовскитоподобной структуры методом осаждения из водных растворов солей [1 – 3]. Проведены эксперименты по синтезу осадков, из которых после термообработки получены пигменты на основе системы  $NiO - ZrO_2$ , обладающие хорошими хромофорными свойствами. Синтез и исследование пигментов методами ДТА и РФА проведены так же, как в предыдущих работах [1 – 3].

В качестве исходных веществ использованы следующие реактивы:  $NiSO_4$  (Ч),  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (ХЧ),  $ZrO_2$  (Ч). Для получения цирконата никеля готовили водные растворы солей с концентрацией 0,5 моль/л. Их смешивали, задавая соотношение  $NiO : ZrO_2$ , равное 1 : 1. Осаждение проводили 1 М раствором  $NaOH$  (Ч) или раствором  $NH_3$  (ОСЧ), разбавленным 1 : 1. Использовали прямой порядок сливания растворов. Оптимальное количество осадителя определяли с учетом данных рН-метрического титрования.

Осадитель вводили в систему до достижения значения рН, соответствующего полному осаждению ионов, что определяли по кривым рН-метрического

титрования растворов солей щелочью (рис. 1) на ионмере ЭВ-74.

Анализ кривых титрования позволяет заключить, что в системе  $Ni(II) - Zr(IV)$  осаждаемые ионы до момента образования твердой фазы оказывают взаимное влияние на гидролитические свойства друг друга. Так, значение рН образования совместного осадка  $Ni(II) - Zr(IV)$  меньше значения рН осаждения гидроксида  $Ni(II)$  и больше рН осаждения гидроксида  $Zr(IV)$ . В соответствии с произведениями растворимости —  $2,0 \cdot 10^{-15}$  для  $Ni(OH)_2$  и  $7,9 \cdot 10^{-55}$  для  $Zr(OH)_4$  [4] — на кривой титрования раствора смеси солей никеля и циркония щелочью должны быть два скачка титрования, обусловленные последовательным осаждением  $Zr(OH)_4$  и  $Ni(OH)_2$ , что и наблюдается. Однако искаженный ход кривой, начало второго скачка в более кислой по сравнению с кривой I области позволяют предположить, что образовавшийся в системе  $Ni(II) - Zr(IV)$  гидроксидный осадок представляет собой смешанное химическое соединение.

Следует отметить, что при осаждении водным раствором аммиака осадки получаются более яркими за счет образования аммиакатов никеля (II). Однако в хо-

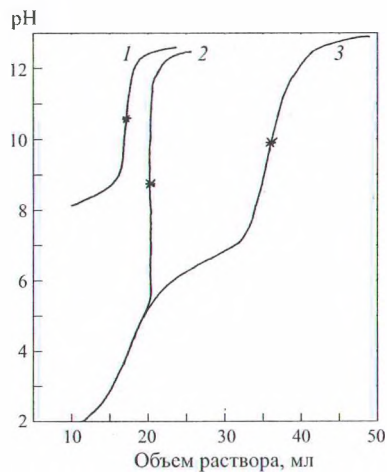


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования растворов 1 — Ni(II); 2 — Zr(IV); 3 — Ni(II) — Zr(IV); знаком “\*” отмечены точки эквивалентности, соответствующие завершению процесса осаждения

де отмывки осадков от избытка осадителя происходит разрушение этих сравнительно малоустойчивых [4] комплексов вследствие уменьшения количества  $\text{NH}_3$ . При использовании NaOH осадки Ni(II) — Zr(IV) более студенистые.

Полученные осадки после промывания, фильтрования и высушивания были исследованы методом ДТА (дериватограф системы Паулик — Паулик — Эрдей, скорость нагрева 10 °С/мин). Кривые ДТА представлены на рис. 2, данные о температурных интервалах наблюдаемых эффектов и соответствующей им потере массы образцов приведены в таблице.

Гидроксид никеля подвергается ступенчатой дегидратации: сначала удаляется кристаллизационная вода, затем структурная, причем количества воды двух



Рис. 2. Термограммы гидроксидных осадков (°С) 1 — Ni(II); 2 — Zr(IV); 3 — Ni(II) — Zr(IV); 1 — 3 — осадитель NaOH; 4 — Ni(II) — Zr(IV), осадитель  $\text{NH}_4\text{OH}$

категорий соизмеримы. Гидроксид циркония при температуре 150 °С подвергается дегидратации, которая сопровождается последующей кристаллизацией тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$  при температуре 430 °С. При дальнейшем повышении температуры до 880 °С происходит полиморфный переход тетрагональной модификации в моноклинную.

Совместно осажденные гидроксиды Ni(II) — Zr(IV), полученные при действии щелочи и аммиака, подвергаются дегидратации при температуре 150 °С, причем для первого образца дегидратация протекает ступенчато. При температуре  $605 \pm 5$  °С на обеих кривых фиксируется экзоэффект кристаллизации.

Соединение	Температура пиков по кривой ДТА, °С	Интервал температур эффекта по кривой ДТА, °С	Потери массы		Энергетические эффекты
			%	количество $\text{H}_2\text{O}$ , моль	
$\text{NiO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	170(-)	75 — 270	13,8	0,66	Дегидратация
	325(-)	270 — 570	15,6	0,77	То же
	Всего:	40 — 1000	29,6	1,75	—
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	150(-)	40 — 340	—	—	Дегидратация**
	430(+)	380 — 480	22,9	2,0	Кристаллизация тетрагональной модификации**
	880(+)	780 — 930	—	—	Полиморфный переход тетрагональной модификации в моноклинную*
Всего:	40 — 1000	24,1	2,2	—	
$\text{NiO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	150(-)	20 — 260	37,0	6,5	Дегидратация
	275(-)	260 — 370	—	—	То же
	600(+)	550 — 650	—	—	Кристаллизация
	Всего:	20 — 1000	37,0	6,5	—
$\text{NiO} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$	150(-)	20 — 490	33,0	5,4	Дегидратация
	610(+)	550 — 690	1,6	0,2	Кристаллизация
	810(-)	740 — 850	2,0	0,2	Дегидратация
	Всего:	20 — 1000	38,2	6,8	—

\* Образец, полученный при осаждении раствором аммиака.

\*\* По данным работы [5].



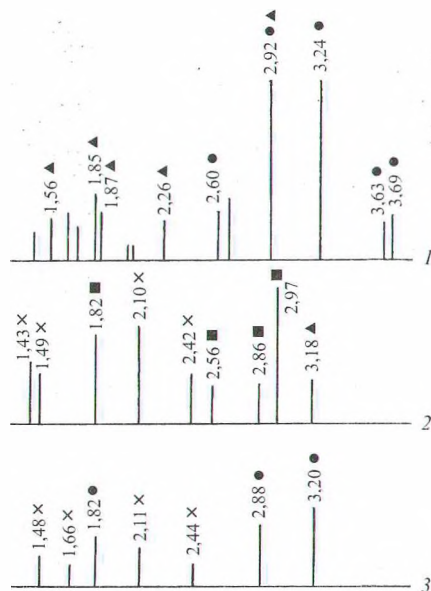


Рис. 3. Штрихрентгенограммы прокаленных гидроксидных осадков (Å)  
 1 — Zr(IV); 2 — Ni(II)–Zr(IV); 1, 2 — осадитель NaOH; 3 — Ni(II)–Zr(IV), осадитель NH<sub>4</sub>OH; ● — ZrO<sub>2</sub> моноклинной модификации; ■ — ZrO<sub>2</sub> кубической модификации; ▲ — ZrO<sub>2</sub> псевдокубической модификации; x — NiO

Кривые ДТА совместно осажденных осадков Ni(II)–Zr(IV) отличаются от кривых ДТА отдельных гидроксидов. По сравнению с NiO · nH<sub>2</sub>O образцы NiO · ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O подвергаются дегидратации при более низкой температуре, на кривой отсутствует характерный для NiO · nH<sub>2</sub>O эндоэффект при 325 °С. По сравнению с кривой ДТА ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O на кривых ДТА обоих образцов NiO · ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O отсутствуют экзоэффекты кристаллизации тетрагональной модификации при температуре 430 °С и полиморфного перехода тетрагональной модификации в моноклинную при 880 °С. Все это указывает на взаимодействие никеля (II) и циркония (IV) при осаждении. Учитывая существенную разницу в кислотно-основных свойствах акваионов Ni(II) и Zr(IV), можно предполагать образование цирконата никеля при осаждении обоими осадителями. Это вещество кристаллизуется при температуре 605 ± 5 °С, которая гораздо выше температуры кристаллизации ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O.

Суммарные потери массы образцов NiO · ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O составляют 37,0–38,2 %, что превышает аналогичные данные для отдельных гидроксидов. Содержание воды в образцах NiO · ZrO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O не подчиняется правилу аддитивности, что также указывает на взаимодействие между компонентами [6]. Судя по тому, что содержание ее больше вычисленного по правилу аддитивности, можно предполагать образование твердых растворов замещения гидроксидов [6].

После термообработки синтезированных осадков в течение 1 ч при температуре 1100 °С их исследовали методом РФА на установке ДРОН-3 с ионизационной

регистрацией рассеянных лучей (CuK<sub>α</sub>-излучение, 1000 имп/с, детектор — счетчик Гейгера). Расшифровка дифрактограмм (рис. 3) проведена по американской рентгенометрической картотеке JCPDS.

На рентгенограмме прокаленного гидроксида Zr(IV) отмечены рефлексы, относящиеся к разным модификациям ZrO<sub>2</sub>. Преимущественно ZrO<sub>2</sub> находится в моноклинной модификации (3,24, 2,92, 2,60 Å). Наряду с этим обнаружены рефлексы псевдокубической модификации, близкой к моноклинной (2,92, 1,85, 1,56 Å). Наличие NaOH резко снижает температурный интервал перехода одной модификации в другую.

РФА прокаленных образцов Ni(II)–Zr(IV) показал, что в случае использования NaOH в качестве осадителя на рентгенограмме отмечаются рефлексы, принадлежащие ZrO<sub>2</sub> кубической модификации (2,97, 2,56, 1,82 Å) и NiO (2,10, 2,42, 1,43 Å). Фактически NiO стабилизирует моноклинную решетку ZrO<sub>2</sub>, перестраивая ее в кубическую. Подобной структуры не наблюдается при использовании в качестве осадителя NH<sub>4</sub>OH. На рентгенограмме отмечены рефлексы ZrO<sub>2</sub> моноклинной модификации (3,20, 2,88, 1,82 Å) и NiO. В этом случае Ni<sup>2+</sup> не входит в кристаллическую структуру бадделита. Следовательно, в качестве осадителя лучше использовать щелочь, которая оказывает влияние на перестройку кристаллической структуры.

Таким образом, методами ДТА и РФА подтверждено образование твердых растворов типа перовскита. Из совместно осажденных гидроксидов в ходе последующей термообработки при более низкой температуре по сравнению с порошками образуется стабилизированный цирконат никеля с устойчивой кристаллической решеткой, в которой ионы Zr<sup>4+</sup> замещаются ионами Ni<sup>2+</sup> с образованием окрашенного соединения. Это служит предпосылкой для синтеза устойчивых пигментов перовскитоподобной структуры.

На основе полученных осадков после их термообработки были получены пигменты, для которых в расплаве флюса характерно салатно-зеленое окрашивание. Доминирующая длина волны — 573 нм, чистота тона — 37,5 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиц И. В., Радион Е. В. Синтез пигментов на основе перовскита // Стекло и керамика. — 1998. — № 9. — С. 23–24.
2. Пиц И. В., Радион Е. В. Особенности осаждения и образования пигментов в системе титан–никель–цинк // Стекло и керамика. — 1998. — № 10. — С. 17–19.
3. Пиц И. В., Радион Е. В. Получение пигментов перовскитоподобной структуры на основе титаната никеля методом осаждения // Стекло и керамика. — 2003. — № 5. — С. 30–32.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.
5. Ульянова Т. М., Крутько Н. П., Зуськова Т. А. Осаждение гидрогеля с волокнами ZrO<sub>2</sub> и получение керамики на его основе // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. — 1995. — № 4. — С. 28–32.
6. Чальый В. П. Гидроокиси металлов. — Киев: Наукова думка, 1972. — 158 с.