

Из всех известных методов синтеза наиболее приемлемым с точки зрения получения ультрачистых хелатов самария (II) и (III) является электрохимический. Электролиз проводили в бездиафрагменной ячейке с регулируемой атмосферой при постоянном токе с анодом из металлического самария и никелевым катодом. В качестве лигандов использовались β -дикетоны (ацетилацетон, бензоилацетон, дибензоилметан, трифторацетилацетон, трифторпивалоилметан), комплексоны (этилендиаминтетраацетат и трилон Б). Электролиз осуществляли в среде ацетонитрила с фоновым электролитом (тетраэтиламмонийбромид).

Контроль чистоты полученных хелатов самария осуществляли масс-спектрометрически. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре МХ-1320 до 2000 а.е.м. Комплексоны озолялись, растворялись в азотной кислоте и переводились в ацетилацетонаты. Порог чувствительности прибора составлял 10^{-4} %, что является достаточным для суммарного контроля примесей ультрачистых соединений. В окислительной атмосфере (воздух, O_2) были получены ультрачистые хелаты самария (III). В инертной атмосфере (Ar, He, N_2) в зависимости от условий электролиза получены ультрачистые соединения самария (II, III) или (II).

УДК 666.293-522.53

Н.А. Гвоздева, канд. техн. наук, доц.;
С.Л. Радченко, канд. техн. наук, доц.;
Л.Н. Новикова, канд. хим. наук, доц.;
Л.И. Хмылко канд. хим. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ФОСФАТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

В последнее время актуальна тенденция изготовления строительной керамики, имитирующей по своей структуре природный гранит. Такие материалы, обладая хорошими декоративными характеристиками, отличаются высокими физико-механическими параметрами. Для получения керамического гранита используется окрашивание керамической плиточной массы жаростойкими пигментами. Керамические пигменты, используемые для этих целей, импортируются и имеют высокую стоимость. Поэтому в настоящее время актуальной задачей является получение высокотемпературных пигментов широкой цветовой гаммы для объемного окрашивания на основе недефицитных материалов.

Основой для производства керамических красок являются пигменты. Для расширения палитры керамических пигментов и использования в качестве исходных компонентов нашли широкое применение природные сырьевые материалы, которые используются в качестве кристаллических решеток-акцепторов. К ним относятся: муллит, шпинель первого и второго типа, корунд, циркон, перовскит, диопсид, волластонит и др. При включении в решетку ряда минералов ионов переходных металлов (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.) они приобретают характерную окраску, которая обусловлена поглощением света за счет d-d-переходов электронов, либо за счет переноса заряда. Кроме того, с ионами-хромофорами могут образовываться твердые растворы вычитания и замещения. Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах (1200-1300°C). Окраска пигментов зависит не только от химической природы вводимого иона-хромофора, но и от координации, в которой он находится, а также от уровня симметрии координационного полиэдра [1].

Целью работы является изучение возможности синтеза керамических пигментов на основе гидроксиапатита и разработка способов направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования синтеза пигментов, обладающих высоким коэффициентом отражения света, установление взаимосвязи температурно-временных параметров синтеза, содержания вводимых ионов-хромофоров с типом и количеством формирующихся цветонесущих фаз.

Синтез пигментов осуществляли на основе гидроксиапатита, полученного из костяного шрота - промышленного отхода, являющегося продуктом переработки костей крупного рогатого скота при получении преципитата. Костяной шрот обжигали при температуре 800 °С. Химический состав обожженного шрота, мас. %: Na_2O – 0,91; MgO – 0,75; P_2O_5 – 29,39; CaO – 69,02. Костяной шрот после выгорания органических веществ содержит минеральную часть с массовым соотношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ равным 2,36, у гидроксиапатита оно равно 1,31, соответственно.

Синтез пигментов осуществлялся методом совместного помола полученного гидроксиапатита с оксидами CoO , NiO с последующим обжигом в интервале температур 1000–1100–1200°C с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

В зависимости от вида используемого иона-хромофора и его концентрации в исследуемых системах были синтезированы пигменты широкой цветовой гаммы: голубого, зеленовато-голубого, серо-зеленого, серо-сине-зеленого, лазурного цвета. Синтезированные керамические

пигменты характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской. Пигменты, обожженные при температуре 1000°C, обладают невысокими хромофорными свойствами, что свидетельствует о недостаточном количестве в них цветонесущей фазы. Выявлено, что оптимальная температура синтеза составляет 1200°C.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на электронном спектрофотометре и спектрофотометре СФ-18 с автоматической записью спектров отражения в области длин волн 400–750 нм.

В ходе проведения эксперимента были определены коэффициент отражения и цветовые характеристики синтезированных пигментов оптимальных составов.

При повышении температуры обжига и содержания ионов-хромофоров Co^{2+} и Ni^{2+} увеличивается чистота цвета. Для кобальтсодержащих пигментов при концентрации ионов Co^{2+} 10% длина волны составляет 474-476 нм, а чистота цвета - 29-30%, а при концентрации ионов Co^{2+} 20% чистота цвета - 35-46 %.

Кривые отражения никельсодержащих пигментов с центральной полосой поглощения находятся в области длин волн 530 нм. Цвет пигментов изменяется от зеленого до темно-зеленого. Такое изменение цвета обусловлено наличием октаэдрического комплекса $[\text{NiO}_6]$, для которого характерны 3 максимума поглощения в разных областях спектра. Для никельсодержащих пигментов при концентрации ионов Ni^{2+} 10% чистота цвета составляет 20-25%, а при концентрации ионов Ni^{2+} 20% чистота цвета- 36-40 %.

Согласно данным рентгенофазового анализа фазовый состав синтезированных пигментов представлен в основном гидроксиапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, небольшим количеством дифосфата кобальта $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и никеля $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, оксидами кобальта и никеля. Вероятно, максимальная температура обжига 1200°C является недостаточной для формирования цветонесущих фаз и окраска пигментов обусловлена в основном адсорбцией ионов-хромофоров на поверхности гидроксиапатита.

По мере повышения температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов дифосфата кобальта и никеля, и, как следствие, снижение интенсивности пиков их оксидов, что связано с протеканием процессов фазообразования.

Таким образом, при проведении исследований установлено, что при синтезе пигментов с использованием гидроксиапатита цветонесущая фаза образуется на поверхности зерен, поскольку его структура сохраняется в процессе обжига. Ионы-хромофоры частично диффундируют в аморфизированную структуру апатита.

В результате проведенной работы разработаны температурно-временные параметры синтеза и установлены количественные соотношения исходных компонентов шихт, обеспечивающих формирование цветонесущих фаз, высокую термическую и химическую стойкость. Установлены оптимальные составы с чистотой тона 35-45%, кислото-стойкостью к раствору 1 н. HCl 99,3-99,7%.

Пигменты разработанных составов могут быть рекомендованы для окрашивания керамических изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пищ, И.В. Керамические пигменты: учеб. / И.В. Пищ, Г.Н. Масленникова. – Минск: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.

УДК 541.15; 669.248

В.П. Евстигнеева, мл. науч. сотр. НИЧ;
Н.Г. Валько., доц., канд. физ. мат. наук; Д.И. Богдевич, студ.
(ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно)

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni/Au, СФОРМИРОВАННЫХ В ПОЛЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В связи с широким использованием в промышленности защитно-декоративных никелевых покрытий актуальным является разработка технологий электролитического получения композиционных покрытий (КЭП) с требуемыми эксплуатационными свойствами. Особый интерес представляет формирование КЭП с наночастицами благородных металлов, полученных методом лазерной абляции, которые модифицируют свойства гальванических покрытий благодаря своей наноразмерности, а также благодаря своим свойствам, приобретенным в процессе лазерной абляции [1].

Одним из перспективных направлений является разработка методов формирования КЭП при воздействии ионизирующим излучением [2] на электрохимическую систему. Данное направление связано в первую очередь с совместным соосаждением ионов восстанавливаемых металлов и наночастиц благородных металлов на катоде из комплексных электролитов при облучении электрохимической системы ионизирующим излучением и распределением наночастиц покрытий по объему.