

органические стекловидные покрытия и материалы. Riga, 1966, с. 7. 8. Z e r r F. Ver. Dtsch. keram. gls, 1970, 47, N 2, s. 98—100. 9. Пат. ФРГ № 1296073, 1970. 10. Пигменты муллитоподобной структуры/Г.Н. Масленникова, В.П. Пырко в, Н.П. Фоми на, Л.И. Черепанина. — Стекло и керамика, 1981, № 1, с. 23. 11. Z u g a d l o M., S w i e s k i Z. — Szklo i ceram, 1979, 30, N 1, s. 1—6. 12. Туманов С.Г., Пырко в В.П., Быстриков А.С. Получение керамических пигментов шпинельного типа ряда  $MnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ . — Стекло и керамика, 1969, № 9, с. 30—31. 13. Пищ И.В., Г л а д к а я Э.П. Синтез цельзиановых пигментов. — Стекло и керамика, 1974, № 4, с. 22.

УДК 666.293.522.53

И.В. ПИЩ, канд.техн.наук (БТИ),  
Г.Н. МАСЛЕННИКОВА, докт.техн.наук  
(Московск. ин-т управл. им. С. Орджоникидзе)

### ХРОМОФОРНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЯ В КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТАХ

Известно [1], что для никеля наиболее устойчива тетраэдрическая и октаэдрическая координация. Для него характерно координационное число 4 или 6. Валентные электроны никеля расположены в подуровне  $3d^8 4s^2$  и степень окисления равна +2.

Спектры поглощения  $Ni^{2+}$  состоят из нескольких полос. Происхождение полос поглощения объясняется поглощением фотонов, волновые числа которых равны разности энергии основного и возбужденного состояния иона или атома [2].

По сравнению с водными растворами цвет керамических пигментов зависит прежде всего от хромофора и структуры кристаллической решетки, которая положена в основу их синтеза. Так, пигменты гранатового типа, в частности гроссуляр ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ) при полной замене CaO на NiO окрашены в зеленый цвет. При замене  $SiO_2$  на  $P_2O_5$  цвет пигмента переходит в желто-зеленый [3,4].

При исключении минерализатора ( $H_3BO_3$ ) образуются зеленые пигменты. В случае частичного замещения CaO на NiO в присутствии минерализатора цвет пигмента становится светло-зеленым. Таким образом, в одной системе  $R_3^2 R_2^3 (PO_4)_3$  происходит изменение цвета пигментов. С целью объяснения подобного изменения хромофорных свойств никеля рассмотрим пространственную структуру акцептора-граната, которая установлена Линде-ром [5].

Структуру гранатов можно рассматривать как каркас из связанных между собой Si-тетраэдров, в пустотах которых располагаются атомы  $R^{+2}$  [6]. Координационное число  $Ca^{+2}$  равно 8.

При введении  $Ni^{+2}$  вместо  $Ca^{+2}$  в состав гранатов наблюдается деформация ионов кислорода, так как кристаллохимический радиус  $Ni^{+2}$  меньше  $Ca^{+2}$ . Происходит сдвиг одной полосы поглощения в красную область спектра, другой — в фиолетовую. Цвет пигмента становится зеленым, что характерно для  $Ni^{+2}$  с координационным числом 6. Для ионов никеля с координационным числом 4 характерна голубая окраска. Подтверждением этому мо-

гут служить исследования Л.Н. Черепаниной, В.П. Пыркова и других авторов [7], на основе которых на базе кордиерита ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) путем эквимолекулярного замещения  $\text{MgO}$  на  $\text{NiO}$  синтезированы пигменты голубовато-зеленоватого цвета. Известно, что в кордиерите каждый ион алюминия имеет шестерную координацию, магния — четверную. Ионы, связанные с кремнекислородным тетраэдром, расположены в плоскостях симметрии, между которыми находятся ионы кислорода [6]. Замещение  $\text{Mg}^{+2}$  на  $\text{Ni}^{+2}$  в кордиерите сопровождается появлением голубовато-зеленоватой окраски. По-видимому, ионы никеля находятся, в связи с этим, как в четверной, так и в шестерной координации. Происходит сдвиг полос поглощения в красную и фиолетовую области спектра благодаря деформации ионов кислорода, возникающей вследствие разного значения ионного радиуса  $\text{Ni}^{+2}$  ( $r = 0,7 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Mg}^{+2}$  ( $r = 0,65 \text{ \AA}$ ). Однако в большей степени это связано с электронной конфигурацией атомов  $\text{Ni}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$  и в свою очередь с их энергией ионизации. Последняя для  $\text{Mg}$  выше, чем для  $\text{Ni}$ . Цвет пигментов на основе форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  при частичном замещении  $\text{MgO}$  на  $\text{NiO}$  изменяется в зависимости от количества оксида никеля от зеленого к темно-зеленому [8]. В форстерите каждый ион магния окружен шестью ионами кислорода. Аналогичное окружение имеет и ион никеля. Рентгенофазовым анализом установлено, что в таких пигментах наряду с форстеритом образуется виллемит. Количество последнего особенно возрастает при частичном введении взамен  $\text{MgO}$  оксида цинка.

Керамические пигменты светло-салатовых тонов синтезированы на основе диопсида при использовании в качестве хромофора  $\text{NiO}$  [9]. При этом положение  $\text{NiO}$  при замещении им  $\text{MgO}$  в диопсиде несколько отличается от положения в форстерите. Он принимает участие в сочленении тетраэдров ( $\text{SiO}_4$ ) в структуре диопсида, имеет несколько другое окружение ионов кислорода. За счет этого оксид никеля в диопсиде может находиться в виде двух комплексов —  $(\text{NiO}_4)$  и  $(\text{NiO}_6)$ .

Для четверной координации ионов никеля ( $\text{NiO}_4$ ) характерна синяя окраска [10], которая проявляется в пигментах на основе виллемита. Частичная замена  $\text{ZnO}$  на  $\text{NiO}$  в  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  приводит к образованию пигментов синего цвета с различными оттенками [11] при небольших количествах  $\text{NiO}$ . Структура окрашенного виллемита представлена тетраэдрами ( $\text{ZnO}_4$ ); ( $\text{NiO}_4$ ); ( $\text{SiO}_4$ ). Близость ионных радиусов  $\text{Zn}^{+2}$  и  $\text{Ni}^{+2}$ , а также энергии кристаллических решеток  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  и их равные координационные числа позволяют осуществлять изоморфное замещение.

В пигментах с более сложной кристаллической структурой  $\text{Ni}^{+2}$  может находиться как в шестерной, так и в четверной координации. При синтезе пигментов необходимо учитывать силу единичных связей, входящих в структуру комплексов, ибо разница в прочности связей дает возможность приобретения кислорода одними комплексами за счет других, с более слабой связью. Подтверждением служит способность  $\text{Ni}^{+2}$  окружать и прочно удерживать четыре иона кислорода или менее прочно — шесть (например, виллемит и форстерит). В сложных кристаллических структурах в основном находятся оба комплекса никеля. В зависимости от соотношения  $(\text{NiO}_4)$  и  $(\text{NiO}_6)$  наблюдается изменение окраски пигментов. Но изменение окраски

наблюдается не только при вхождении  $Ni^{+2}$  в кристаллическую структуру пигмента, но и при образовании никельсодержащих соединений ( $Ni_2SiO_4$ ) зеленого цвета. Этот цвет довольно устойчивый и почти не изменяется от температуры [12]. Как отмечалось выше, кристаллическая решетка  $Ni_2SiO_4$  подобна решетке форстерита с преобладанием комплекса ( $NiO_6$ ) в ней.

Проведенный нами синтез пигмента на основе анортита ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) подтверждает предположение, что при малой концентрации  $NiO$  получаются пигменты голубых и салатových цветов, а при высокой — желто-зеленых и зеленых (табл. 1).

Как видно из таблицы, при замене в анортите  $CaO$  на  $BaO$ ,  $MgO$  наблюдается изменение цвета пигмента. Если с  $BaO$  и  $CaO$  при малой концентрации (0,1 моль) получаются пигменты салатовой окраски, то с  $MgO$  и  $SrO$  — голубой и светло-голубой. При больших концентрациях  $NiO$  со всеми оксидами цвета пигментов — зеленые.

На основании анализа результатов исследования хромофорных свойств никеля можно сделать следующие выводы.

Для получения никельсодержащих пигментов ярких цветов необходимо использовать такие кристаллические решетки минералов, в которых  $Ni^{+2}$  мог бы находиться в одной из координаций ( $NiO_4$ ) или ( $NiO_6$ ). При этом необходимо, чтобы заряд и величина ионного радиуса замещаемого иона с  $Ni^{+2}$  были близкими.

При введении большого количества  $NiO$  образуется в основном ортосиликат никеля зеленого цвета, независимо от кристаллической решетки, на основании которой производится синтез пигментов.

Образование комплексов ( $NiO_4$ ) и ( $NiO_6$ ) будет зависеть от силы единичной связи  $Me-O$ , входящих в кристаллическую структуру других комплексов. При этом  $Ni^{+2}$  будет более прочно удерживать ион кислорода в ( $NiO_4$ ) по сравнению с ( $NiO_6$ ). В зависимости от этого будет изменяться цвет пигмента.

Табл. 1. Составы и цвет пигментов на основе анортита

Составы пигментов, моль							Цвет пигмента
CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	NiO	BaO	MgO	SrO	
1,0	1,0	2,0	—	—	—	—	Белый
0,9	1,0	2,0	0,1	—	—	—	Салатовый
0,7	1,0	2,0	0,3	—	—	—	Желто-салатовый
0,3	1,0	2,0	0,7	—	—	—	Желто-зеленый
—	1,0	2,0	1,0	—	—	—	— " —
—	1,0	2,0	0,1	0,9	—	—	Салатовый
—	1,0	2,0	0,3	0,7	—	—	Зеленый
—	1,0	2,0	0,7	0,3	—	—	— " —
—	1,0	2,0	0,1	—	0,9	—	Светло-голубой
—	1,0	2,0	0,3	—	0,7	—	Салатовый
—	1,0	2,0	0,7	—	0,3	—	— " —
—	1,0	2,0	0,1	—	—	0,9	Голубой
—	1,0	2,0	0,3	—	—	0,7	Зеленый
—	1,0	2,0	0,3	—	—	0,3	— " —

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. — Л., 1966, с. 18.
2. Пигменты: Введение в физическую химию пигментов/ Под ред. Д. Паттерсона. — Л., 1971, с. 7, 12.
3. Туманов С.Г., Петров Ю.Ф. Новые пигменты гранатового типа для подглазурных красок, легкоплавких глазури и эмалей. — Рига, 1964, с. 29—32.
4. Туманов С.Г., Петров Ю.Ф., Быстриков А.С. Синтез керамических пигментов в системе  $R_3^{+2} + R_2^{+3} (PO_4)_4$ . — Стекло и керамика, 1968, № 7, с. 34—36.
5. Mitchell E. Leits. Krist. 1928, с. 69, 300.
6. Брэгг У., Кларинбулл Г. Кристаллическая структура минералов. — М., 1967, с. 181—183.
7. Синтез и исследование керамических пигментов системы  $MgO-NiO-Al_2O_3-SiO_2$ /Л.Н. Черепанина, В.П. Пырьков, Л.А. Визир и др. — Стекло и керамика, 1979, № 10, с. 20—22.
8. Пищ И.В., Рагунович Г.П. Синтез форстеритсодержащих пигментов. — Стекло и керамика, 1980, № 6, с. 23.
9. Пищ И.В. Синтез диоксидсодержащих пигментов. — Стекло и керамика, 1981, № 3, с. 22.
10. Варгин В.В., Скороспелова В.И. Об окраске никелем щелочно-силикатных стекол. — ЖПХ, 35, № 7, с. 1618—1619.
11. Глебычева А.И., Быстриков А.С. Влияние  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $NiO$  на изменение окраски синих пигментов виллемитового ряда. — Стекло и керамика, 1969, № 4, с. 33.
12. Масленникова Г.Н., Глебычева А.И., Фомина Н.П. Виллемитовые пигменты с добавкой  $NiO$ . — Стекло и керамика, 1974, № 8, с. 23—24.

УДК 666.762

Е.М. ДЯТЛОВА, Ю.М. КОСТЮНИН, канд-ты техн.наук,  
А.В. ДЕШКОВЕЦ (БТИ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ

Одним из путей получения механически прочного и термостойкого материала для изготовления капсулей является применение различных добавок, которые способны значительно увеличить плотность, прочность и термостойкость материала без существенного изменения химического состава шихты.

Механизм воздействия этих добавок на материал в момент спекания изучен недостаточно, но в ряде случаев их применение дает весьма существенные результаты [1—5]. Целью данной работы явилось изучение возможности использования в качестве добавки, повышающей термомеханические свойства капсулей, оксида хрома (в виде технического оксида хрома и хромовой руды).

Обычно в огнеупорные материалы вводят не более 1—3 мол. %  $Cr_2O_3$  [1—2]. Добавки оксида хрома и хромовой руды в мелкодисперсном состоянии вводили в сухую массу. Было опробовано два режима прессования — пластический и полусухой. Ввиду этого массу увлажняли до 16—18 или 8—10 % соответственно. Образцы прессовали в закрытой пресс-форме. Давление прессования при пластическом методе составляло 12,0 МПа, при полусухом — 35,0—40,0. Обжиг образцов проводили при температуре 1360 °С в печи политого обжига на Минском фарфоровом заводе.

Оксид хрома вводили в массу в количестве 1, 2, 3, 4, 5 мас. % от веса сухого материала (сверх 100 %); хромовой руды — 2, 4, 6, 8, 10 %. Определяли водопоглощение, температурный коэффициент линейного расширения, фазовый состав и ориентировочную термостойкость образцов.