

ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ПИГМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ТИТАН – НИКЕЛЬ – ЦИНК

И. В. Пищ, Е. В. Радион

Белорусский государственный технологический университет

Система, содержащая смесь солей титана (IV), никеля (II) и цинка (II), представляет интерес для получения на ее основе керамических пигментов с перовскитоподобной структурой методом осаждения. В данной работе приведены результаты эксперимента по получению осадков, которые могут служить "предструктурой" при образовании пигментов перовскитоподобной структуры. Осаждение проводили из водных 1 М растворов сульфатов титана, никеля, цинка. В отдельных случаях вводили кристаллический TiO_2 . В качестве осадителя использовали 1 М раствор NaOH. Количество его в каждом случае определяли по предварительно построенным кривым рН-метрического титрования (универсальный иономер ЭВ-74).

Согласно полученным данным (рис. 1), на кривых 1, 3–5 наблюдается один скачок титрования, на кривой 2 — два скачка, причем второй совсем небольшой. С целью выяснения вопроса о количестве скачков, соответствующих процессам осаждения в указанных системах, были проведены расчеты, как описано в работе [1]. Они показали, что во всех случаях из растворов должны последовательно осаждаться гидроксиды титана (если $Ti(IV)$ введен в систему в виде соли), цинка, никеля и этим процессам должны соответствовать отдельные скачки на кривых. Отсутствие второго и третьего скачков на кривых свидетельствует об образовании при щелочном осаждении химического соединения, в состав которого входят все три иона.

В системе с соотношением $Ti(IV) : Ni(II) : Zn(II) = 1 : 0,2 : 0,8$ все ионы металлов, введенные в раствор до титрования, осаждались одновременно. Поскольку в этом случае молярное содержание $Ti(IV)$ равно сумме молярных содержаний $Ni(II)$ и $Zn(II)$, можно предполагать, что образовалось соединение типа титаната $MeTiO_3$, в котором $Me^{2+} = Ni^{2+}, Zn^{2+}$ и соотношение $Me : Ti = 1 : 1$.

В системе с соотношением $Ti(IV) : Ni(II) : Zn(II) = 1 : 1 : 1$ молярное содержание титана меньше, чем никеля и цинка в сумме, поэтому избыток двухзарядных ионов титруется с отдельным скачком. Это дает дополнительные основания полагать, что образуется титанат с соотношением $Me : Ti = 1 : 1$. Избыток никеля и цинка осаждаются в виде гидроксидов.

Кривые титрования систем, содержащих ионы $Ni(II)$, $Zn(II)$ и твердый TiO_2 , также свидетельствуют о взаимодействии никеля и цинка при щелочном осаждении. Разное содержание TiO_2 на ходе кривых титро-

вания никак не сказывается и не проявляется. Тем не менее в системе $TiO_2 - Ni(II) - Zn(II)$ образуются труднорастворимые соединения, в состав которых входит диоксид титана. В том случае, если он введен в соотношении $Ti : Me = 1 : 1$, из системы при отстаивании не отделяется TiO_2 . Если титана введено больше, то из системы при отстаивании осадка выделяется избыточный TiO_2 (можно наблюдать визуально). По-видимому, TiO_2 входит в состав гидроксидного осадка $Ni(II) - Zn(II)$ в момент его образования.

Таким образом, данные рН-метрического титрования растворов систем $Ti(IV) - Ni(II) - Zn(II)$ и $TiO_2 - Ni(II) - Zn(II)$ щелочью свидетельствуют о химическом взаимодействии компонентов в момент образования гидроксидных осадков, причем при перовскитовом молярном соотношении $Ti : Me = 1 : 1$ индивидуальные гидроксиды не обнаружены, а при отклонении от него избыток двухзарядных ионов металлов осаждаются в виде гидроксида.

Полученные осадки были исследованы методом ИК-спектроскопии ("Specord-75 IR"). На всех спектрах (рис. 2) можно выделить полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям молекул воды и гидроксильных групп в области $2800 - 3700 \text{ см}^{-1}$, деформационным колебаниям молекул воды ($1617 - 1632 \text{ см}^{-1}$)

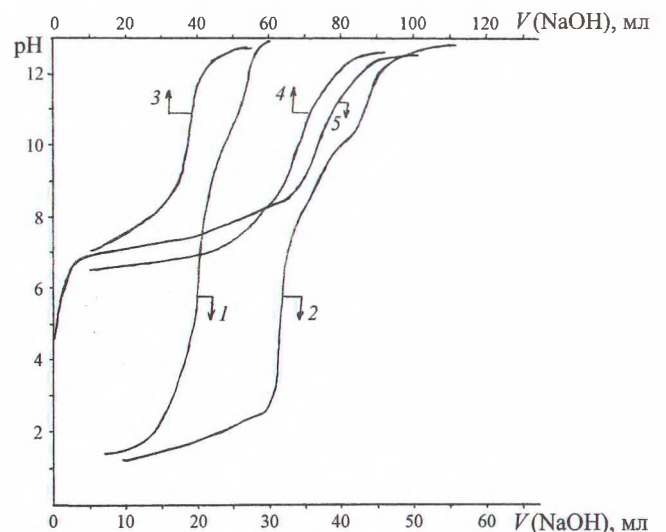


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов 1 — $Ti(IV) : Ni(II) : Zn(II) = 1 : 0,2 : 0,8$; 2 — $Ti(IV) : Ni(II) : Zn(II) = 1 : 1 : 1$; 3 — $TiO_2 : Ni(II) : Zn(II) = 1 : 0,8 : 0,2$; 4 — $TiO_2 : Ni(II) : Zn(II) = 1 : 1 : 2$; 5 — $TiO_2 : Ni(II) : Zn(II) = 1 : 0,8 : 0,4$

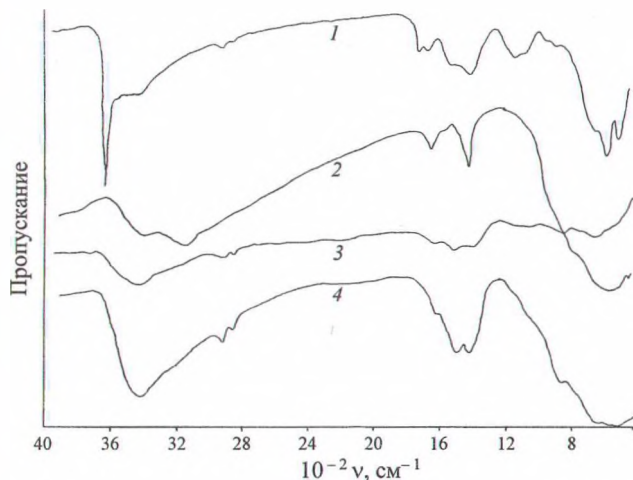


Рис. 2. ИК-спектры поглощения синтезированных осадков
1 — гидроксид никеля; 2 — гидроксид титана; 3 — Ti(IV) :
: Ni(II) : Zn(II) = 1 : 1 : 1; 4 — Ti(IV) : Ni(II) : Zn(II) = 1 : 0,2 : 0,8

и валентным колебаниям связи Me – O ($400 - 700 \text{ см}^{-1}$) [2]. Большая интенсивность этих полос указывает на значительное содержание неструктурной воды в осадках [3]. Полоса деформационных колебаний OH-групп в области $1047 - 1073 \text{ см}^{-1}$ [2] в спектре осадка с соотношением Ti : Ni : Zn = 1 : 1 : 1 не обнаружена, а в спектре осадка с соотношением Ti : Ni : Zn = 1 : 0,2 : 0,8 она проявляется при 1070 см^{-1} , но интенсивность ее ничтожно мала.

Следовательно, по второму случаю гидроксид образовался, но в качестве небольшой примеси. Это дает основание предполагать, что при щелочном осаждении образовались не гидроксиды исследуемых ионов металлов, а соли — титанаты никеля и цинка. В системе Ti(IV) – Ni(II) – Zn(II) появляются осадки, имеющие более простые спектры, чем Ni(OH)₂. Спектры не являются аддитивными спектрами гидроксидов никеля и титана, что указывает на образование новых химических соединений, не содержащих OH-групп.

Полученные осадки были исследованы также методом дифференциально-термического анализа (см. таблицу). Измерения проведены на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей в интервале температур $20 - 1000^\circ\text{C}$ со скоростью их подъема $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Гидроксид титана подвергается ступенчатой дегидратации: сначала удаляется кристаллизационная вода, затем структурная, причем структурной воды вдвое меньше, чем кристаллизационной, и она удаляется при гораздо большей температуре. Такой же характер кривой ДТА отмечается для гидроксида никеля, но в этом случае количества воды двух категорий соизмеримы и структурная вода удаляется при более низкой температуре.

У осадков, полученных в системе TiO₂ – Ni(II) – Zn(II) при разных молярных соотношениях компонентов, при нагреве наблюдается по три эндо- и одному небольшому экзотермическому эффекту. При этом основная масса воды удаляется до температуры $420 - 450^\circ\text{C}$, в то время как из гидроксидов титана и никеля вода интенсивно удаляется до температур 820 и 570°C соответственно. Это может служить указанием на образование при осаждении химического соединения, не принадлежащего к классу гидроксидов, — титаната никеля-цинка. На этих кривых обнаружен экзотермический эффект кристаллизации, после чего удаляются остатки структурной воды (1%). При увеличении количества никеля и цинка отмечаются те же эффекты, но они смещены в область более высоких температур.

На цветовые характеристики синтезированных пигментов оказывает влияние фазовый состав, исследование которого проводили на установке ДРОН-2. При термообработке (1200°C) образуются твердые фазы, представленные титанатом никеля, ганитом. Для сравнения проведены исследования механической смеси исходных порошков и осадков, полученных методом осаждения и также подвергнутых термообработке. При повышении температуры на штрихрентгенограмме возрастает интенсивность пиков цветонесущей фазы NiTiO₃ ($2,10, 1,47, 2,16 \text{ \AA}$), наряду с титанатом никеля

Соединение	Температура пиков по кривой ДТА, °C	Интервал температур эффекта по кривой ДТА, °C	Потери		Энергетические эффекты
			массы, % от исходного количества	воды, моль	
TiO ₂ · nH ₂ O	140*	40 – 240	15,7	0,83	Удаление кристаллизационной воды
	775*	510 – 820	8,6	0,42	Удаление структурной воды
NiO · nH ₂ O	170*	75 – 270	13,8	0,66	Удаление кристаллизационной воды
	325*	270 – 570	15,6	0,77	Удаление структурной воды
TiO ₂ · 0,8NiO · 0,2ZnO · nH ₂ O	130*	20 – 260	13,5	1,35	Удаление кристаллизационной воды
	320*	260 – 420	10,0	0,96	Удаление структурной воды
	690**	640 – 720	0	0	Кристаллизация
	850*	720 – 1000	1,0	0,09	Удаление структурной воды
TiO ₂ · NiO · ZnO · nH ₂ O	140*	20 – 250	11,0	1,62	Удаление кристаллизационной воды
	350*	250 – 450	13,5	2,05	Удаление структурной воды
	700**	670 – 720	0	0	Кристаллизация
	880*	810 – 1000	1,0	0,13	Удаление структурной воды

* Эндотермический эффект.

** Экзотермический эффект.

ля выделяется цинкат (2,59, 1,247, 1,61 Å). Если сравнить штрихрентгенограммы, то можно сделать заключение о более интенсивном выделении кристаллических фаз при синтезе образцов методом осаждения.

Полученные пигменты характеризуются хорошими хромоформными свойствами (чистота цвета 17%, доминирующая длина волны 504 нм) и могут быть рекомендованы для приготовления надглазурных красок по фарфору и для окрашивания фаянсовых глазурей.

УДК 666.3.03.4:621.74.001.6

УСТАНОВКА ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Ю. Н. Крючков, В. В. Лашнева

Институт проблем материаловедения НАН Украины

Совершенствованию процессов изготовления керамических изделий методом шликерного литья уделяется значительное внимание [1, 2]. Одно из наиболее перспективных направлений — сливное и наливное литье под давлением. Повышение давления шликера позволяет существенно интенсифицировать процесс и увеличить плотность полуфабриката, что снижает усадку изделий в процессе сушки и обжига и, как следствие, способствует улучшению их качества. При наливном литье под давлением, например тарелок, возможно дополнительное уплотнение путем подпрессовки отливки после ее набора под давлением (сближением на 1–2 мм полуформ пресс-формы и сжатием на эту же величину установленной по периметру изделия эластичной герметизирующей пресс-форму манжеты или введением в отливку пусстообразователя).

В работе [3] показано, что повышение давления шликера, подаваемого в пористую форму, не всегда обеспечивает высокую плотность отливки, например при сливном литье на границе со шликером частицы отливки практически не уплотняются (так как перепад давления близок к нулю). Сходный результат получается при литье длинных керамических изделий, особенно из шликера на основе безглинистых масс, из-за снижения плотности отливки в удаленной от литника ее части вследствие перекрытия литника набранной керамической массой и прекращения поступления шликера в форму.

В обычно используемом способе литья под давлением керамических изделий в форме, содержащей глухие каналы, соединенные с источником сжатого воздуха и вакуумной системой (включает заполнение рабочей полости формы шликером под давлением, набор отливки в форме и последовательное отделение отливки от частей формы путем подачи в них импульса сжатого воздуха с последующим удалением отливки из формы) [4], литье длинных изделий затруднено.

В Институте проблем материаловедения НАН Украины разработана установка литья под давлением

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пигмент на основе совместно осажденных гидроксидов хрома (III) и меди (II) / И. В. Пили, Е. В. Радион, Д. М. Соколовская, Н. Ф. Поповская // Стекло и керамика. — 1996. — № 7. — С. 21–23.
2. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1966. — 220 с.
3. Чалый В. П., Лукачина Е. Н. Изучение кинетики и механизма ферритообразования в системе $Ni(OH)_2 - \alpha-FeOOH$ при старении // Неорганические материалы. — 1967. — № 9. — С. 1632–1637.

длинных керамических изделий на базе прессы для литья пластмасс. Она позволяет в процессе набора отливки создавать градиент перепада давления по длине рабочей полости формы с помощью установки в каналах формы полых торообразных разделительных эластичных элементов (с наружным размером, равным диаметру канала), заполненных воздухом при атмосферном давлении.

Наличие в каналах формы торообразных элементов увеличивает путь, проходимый фильтратом в форме при наборе отливки в области литника. Последнее дает возможность создать градиент перепада давления по длине рабочей полости формы, что приводит к снижению скорости набора отливки в области литника и тем самым предотвращает его преждевременное перекрытие керамической массой и обеспечивает повышение однородности и плотности отливки.

На рисунке приведена схема установки для литья под давлением керамических изделий. Установка выполнена в виде прессы с неподвижной 1 и подвижной 2 плитами, на которых закреплены нижняя 3 и верхняя 4 полуформы с каналами 5, соединенными посредством клапанов или с вакуумной системой — при наборе отливки, или с магистралью с повышенным давлением воздуха — для отдувки. Полуформы в сомкнутом состоянии образуют рабочую полость 6 для оформления полуфабриката, связанную через литник 7 с емкостью для шликера 8. В литнике размещен шток 9, переме-

