

стойкой шпинельной матрицы в виде вторичной $MgAl_2O_4$ и AlF_3 , который может быть практически полностью удален промыванием образцов горячей дистиллированной водой.

В результате был получен материал, содержащий в основном алюмомагниевою шпинель и небольшое количество AlF_3 (менее 5 %) с открытой пористостью до 60%. Микроскопический просмотр образцов показал, что полученный макропористый материал имеет сложное корпускулярное строение.

Результаты исследования керамик, обожженных при 1100 °С и 1200 °С, и продуктов их химической обработки указывают на то, что, несмотря на более высокую пористость спеченных образцов, данная термообработка является недостаточной для полного разделения фаз и формирования микроструктуры, способствующей эффективному травлению (см. таблицы 2 и 3).

Таким образом, в результате проведенных исследований низкотемпературными методами синтезированы активные к спеканию наноразмерные порошки-прекурсоры АМШ. Определено влияние фазовых превращений и дисперсности порошков шпинели на особенности спекания керамик. Показана возможность регулирования пористой структуры шпинельных материалов путем варьирования источника оксида алюминия при синтезе порошков-прекурсоров, изменения режимов спекания керамики, а также введения в шихту выгорающей и спекающей добавок и химического модифицирования двухфазной шпинельно-кордиеритовой керамики. Путем введения в шихту выгорающей добавки С и травления нестойкой фазы шпинельно-кордиеритовой керамики получены пористые керамические матрицы АМШ с открытой пористостью более 50%.

УДК 667.622:546.831

Пищ И.В., д. т.н., профессор,

Радион Е.В., к.х.н., доцент

Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

В настоящее время синтез керамических пигментов производится на основе кристаллических структур, обладающих стойкостью к воздействию агрессивных сред и высоких температур, растворяющему

действию глазурей и флюсов. Для синтеза пигментов в качестве кристаллических решёток-акцепторов могут быть использованы шпинели первого и второго типа, циркон, гранаты, корунд, виллемит, сфен и др. Если в решётки перечисленных минералов включаются ионы переходных металлов, то кристаллы приобретают характерные окраски. Например, частично или полностью заменяя оксиды, входящие в шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, на красящие оксиды и используя способность шпинели образовывать изоморфные смеси, получают широкую палитру устойчивых керамических пигментов.

Вхождение ионов переходных металлов в кристаллические решётки-акцепторы обеспечивается твердофазными реакциями, которые протекают при высоких температурах. Так, шпинели обычно образуются при температуре 1750–1850 °С. Для того, чтобы снизить температуру синтеза, необходимо вводить минерализаторы, а также проводить сверхтонкий помол исходных материалов до зёрен размером 1–3 мкм. Тонкий помол мелкозернистых масс осуществляется в шаровых, вибрационных, струйных мельницах. В основном используются шаровые мельницы периодического действия мокрого помола, эффективность которых оказывается очень низкой, а энергозатраты – большими. Одним из путей интенсификации процесса синтеза является метод совместного осаждения желаемых компонентов в виде гидроксидов, карбонатов, оксалатов и других малорастворимых соединений с последующей термообработкой, в результате которой образуются многокомпонентные оксидные материалы.

Наши многолетние систематические исследования показали, что метод совместного осаждения гидроксидов металлов является перспективным для получения керамических пигментов [1, 2]. Он позволяет получать пигменты с высокими хромофорными показателями и при этом уменьшить тепло- и энергозатраты, поскольку синтез проводится при температуре, на 100–200 °С более низкой по сравнению с температурой синтеза пигментов по традиционной порошковой технологии.

Целью работ являлось исследование возможности получения пигментов на основе различных систем методом осаждения, выбор оптимальных условий получения осадков и их термообработки, определение цветовых характеристик пигментов.

Для получения совместно осажденных гидроксидов использовали водные растворы солей: нитратов меди (II), железа (III), хрома (III), кобальта (II) и стронция (II), сульфатов никеля (II), титана (IV), цинка (II), кадмия (II) и железа (III)–аммония, хлоридов алюминия (III) и кальция (II), оксихлорида циркония (IV), силиката натрия. Условия синтеза варьировали по следующим параметрам:

– природа исходных солей металлов, используемых для осаждения гидроксидов, а также введение Ti (IV) и Zr (IV) в виде растворов их солей и в виде кристаллических TiO_2 и ZrO_2 ;

– введение в системы совместно осаждаемых гидроксидов дополнительного компонента (силиката натрия);

– природа осадителя (водные растворы NaOH, KOH, NH_3);

– соотношение соль : осадитель и соль Me' : соль Me'' ;

– порядок осаждения (прямой и обратный);

– концентрация растворов солей (0,1, 0,5 и 1 моль/л) и осадителей (1 моль/л, 1 : 1, конц.).

Полученные осадки фильтровали и промывали для удаления адсорбированных ионов Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , так как они ухудшают хромофорные свойства полученного продукта. Затем осадки сушили и обжигали. После обжига пигменты измельчали до прохождения через сетку № 0056 с остатком 0,3–0,5 %. Для попытки совмещения процесса обжига осадков с процессом закрепления глазури на черепке, что обеспечит значительную экономию топлива, было исследовано также поведение необожжённых осадков в глазурном расплаве и мастике. При введении обожжённых пигментов и необожжённых осадков в глазурь и мастику получены хорошие цветные покрытия без видимых дефектов. В ряде работ для сравнения пигменты были получены также традиционным порошковым методом. В этом случае оксиды перетирали и обжигали в тиглях в лабораторной печи при температуре 1100 °С с выдержкой при максимальной температуре 30 мин.

Для определения оптимального значения pH осаждения и необходимого количества осадителя проводили pH-метрическое титрование (универсальный иономер ЭВ-74). Известно, что при совместном осаждении гидроксидов металлов осадок не является механической смесью их, поскольку обладает некоторыми свойствами, не характерными для отдельных гидроксидов. В момент совместного осаждения гидроксиды металлов могут взаимодействовать, при этом возникает «предструктура» будущего неорганического материала в виде рентгеноаморфного гидроксокомплекса. Такая «предструктура» легко превращается в конечный продукт при более низкой температуре и меньшей продолжительности термообработки, поэтому гидроксидная технология получения неорганических материалов имеет ряд преимуществ по сравнению с керамической.

По результатам pH-метрического титрования нами установлено, что при совместном щелочном осаждении во всех изученных системах гидроксиды металлов взаимодействуют между собой с образова-

нием химических соединений: смешанных гидроксидов, титанатов, цирконатов. Так, после промывания и сушки проанализировали гидроксидный осадок, образующийся при совместном осаждении алюминия (III) и меди (II) в интервале значений pH 4,5–9,8, и установили, что его состав соответствует формуле $Al_2Cu_3O_6 \cdot 10H_2O$.

В ряде случаев с привлечением данных химического анализа удалось установить интервалы значений pH, в пределах которых происходит осаждение только гетероядерного гидроксида, а при дальнейшем добавлении щелочи – смеси его с индивидуальными гидроксидами. Например, в системах Al (III)–Cr (III), Al (III)–Cu (II), Cr (III)–Cu (II) осаждаются только смешанные гидроксиды при pH 4,3–7,6, 4,5–9,8 и 5,4–8,9 соответственно. В системе Cu (II)–Cr (III)–Al (III) при pH 8,0 также осаждается смешанный гидроксид, содержащий все три иона. В системе Fe (III)–Cu (II) в интервале pH 4,3–5,4 происходит осаждение гетероядерного гидроксидного осадка. В состав этого осадка входит всё количество железа (III), которое содержалось в исходном растворе, и некоторое количество меди (II). Оставшаяся в растворе медь (II) осаждается в интервале pH 5,4–9,0 в виде индивидуального гидроксида. Регулируя значение pH сульфатного раствора железа (III) и никеля (II) в процессе осаждения, можно получить либо гидроксидный осадок, содержащий Fe (III) и Ni (II) в ферритном соотношении 2 : 1 (pH 4,4–6,0), либо смесь этого осадка с гидроксидом никеля (II) (pH 6,0–11,0).

Данные pH-метрического титрования растворов систем Ti (IV)–Ni (II)–Zn (II) и TiO_2 –Ni (II)–Zn (II) щёлочью свидетельствуют о химическом взаимодействии компонентов в момент образования гидроксидных осадков, причём при перовскитовом молярном отношении $Ti : Me = 1 : 1$ индивидуальные гидроксиды не обнаружены, а при отклонении от него избыток двухзарядных ионов металлов осаждается в виде гидроксида.

Установлено, что при совместном щелочном осаждении ионов, гидроксиды которых сильно отличаются по кислотно-основным свойствам, образуются соли – титанаты в системах Ni (II)– TiO_2 , Ti (IV)–Ni (II)–Zn (II), TiO_2 –Ni (II)–Zn (II) и цирконаты в системах Co (II)–Zr (IV), Co (II)– ZrO_2 , Ca (II)–Zr (IV), Sr (II)–Zr (IV), Cd (II)–Zr (IV).

В ряде случаев показано, что ионы металлов взаимодействуют в растворе ещё до осаждения с образованием гетероядерных гидроксокомплексов или оказывают взаимное влияние на гидролитические свойства друг друга.

При использовании метода осаждения большое значение имеет порядок сливания растворов. В связи с этим осадки Cu (II)–Cr (III)

получали прямым и обратным сливанием растворов. Установлено, что при обратном порядке сливания выход осадка выше.

Для изучения структуры и фазового состава пигментов, синтезированных по порошковой технологии и методом совместного осаждения, были проведены исследования их методами рентгенофазового анализа (ДРОН-2) и ИК-спектроскопии (UR-20, Specord-75 IR). В большинстве случаев ИК-спектры указывают на то, что продуктом совместного осаждения гидроксидов являются индивидуальные химические соединения, в том числе титанаты никеля и цинка, цирконат кобальта. Обсуждено влияние порядка сливания растворов, молярного отношения $Me^I : Me^{II}$, термообработки при различных температурах на состав продуктов реакции. На дифрактограммах пигментов, полученных различными способами на основе различных систем, после обжига обнаружены рефлексы, относящиеся к шпинелям $CoAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$, Fe_2CuO_4 , $CuCr_2O_4$ и $Cu_2Cr_2O_4$, корунду $(Al,Cr)_2O_3$, ферриту $NiFe_2O_4$ и титанату $NiTiO_3$ никеля, цирконатам стронция $SrZrO_3$ и кадмия $CdZrO_3$. Вместе с тем в ряде случаев показано, что пигменты содержат небольшое количество свободных оксидов. По мере повышения температуры происходит взаимодействие их с образованием твёрдых растворов. По данным рентгенофазового анализа установлено, что кристаллические фазы выделяются более интенсивно при синтезе образцов методом осаждения.

Методом дифференциального термического анализа (дериватограф системы Ф. Паулик–И. Паулик–Л. Эрдей, интервал температур 20–1000 °С, скорость нагрева 5 и 25 °/мин) были изучены процессы, протекающие при термообработке полученных осадков. Результаты хорошо согласуются с данными, полученными другими методами, и указывают на образование новых химических соединений, отличных от индивидуальных гидроксидов. Как и следовало ожидать, при использовании метода осаждения наблюдаются большие потери массы образцов. В ряде случаев на основании отклонения количества удалённой воды от аддитивного значения высказаны предположения об образовании твёрдых растворов замещения гидроксидов и о химическом взаимодействии гидроксидов при осаждении.

Установлено, что для систем Ca (II)–Zr (IV), Sr (II)–Zr (IV), Cd (II)–Zr (IV) количество удаляемой воды прямо пропорционально молярной массе цирконата, образующегося при термообработке осадка. Знание такой зависимости важно в практическом (технологическом) отношении, поскольку объём осадков гидроксидов определяет размер рабочих ёмкостей, скорость промывания осадков и расход воды на данную операцию.

Некоторые составы синтезированных пигментов приведены в табл. 1. Как следует из представленных данных, температура синтеза оказывает влияние на цвет пигментов. При повышении температуры получают пигменты стабильной цветовой палитры.

На хромофорные свойства пигментов оказывает влияние исходный состав (химическая природа и концентрация красящих оксидов). Так, при использовании кобальта (II) могут быть получены чёрные, тёмно-серые и тёмно-коричневые пигменты. Введение никеля (II) придаёт пигментам характерное тёмно-зелёное и салатное окрашивание, что обуславливается наличием хромофоров $[\text{NiO}_4]$ и Ni_2SiO_4 .

Для определения цветовых характеристик глазурных покрытий полученные пигменты вводили во фриттованную глазурь ЛГ-19 и мастику в количестве 3–10 %. Состав глазури (массовое содержание, %): 96 фритты (ЛГ-19), 2–4 веселовской глины, 0–2 коалина. Сверх 100 % вводили: 0,1–0,4 нитрата натрия, 0,03–0,1 полифосфата или триполифосфата натрия, 0,1–0,3 технической карбоксилметилцеллюлозы натрия. Массовая доля влаги в глазури составляла 35 ± 2 %. Цветную суспензию наносили на поверхность облицовочных плиток методом полива. Плитки обжигали в лабораторной печи при температуре 950 ± 10 °С с выдержкой 30 мин. После обжига визуально определяли цвет пигмента в глазурном расплаве. Для приготовления мастики использовали флюс из фритты ЛГ-19 (45–55 %) и трансформаторное масло (45–55 %). В компоненты, отдозированные в соответствии с составом, пигмент вводили в количестве до 5 %. Полученную мастику наносили на сырую глазурь и закрепляли в двухъярусной роликовой печи при температуре 890 ± 20 °С.

Доминирующая длина волны (цветовой тон) пигментов и глазурных покрытий были определены по спектрам отражения (спектрофотометр СФ-18). На основании этих данных были рассчитаны координаты

Таблица 1.

Цветовые характеристики осадков и пигментов

Система	Цвет осадка (визуально)	Цвет пигмента в зависимости от температуры синтеза	
		800 °С	1000 °С
Co (II)-ZrO_2	коричневый	тёмно-синий	чёрный
$\text{Co (II)-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3$	сиреневый	светло-серый	тёмно-серый
$\text{TiO}_2\text{-Ni (II)-Zn (II)}$	ярко-зелёный	серо-зелёный	тёмно-зелёный
$\text{Ni (II)-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{SiO}_3$	ярко-салатовый	светло-серый	салатовый
$\text{TiO}_2\text{-Co (II)}$	светло-коричневый	светло-коричневый	тёмно-коричневый

Цветовые характеристики пигментов и глазурных покрытий

Система	Температура обжига, °С	Цвет	Цветовой тон, нм	Насыщенность, %
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$	1000	зелёный	550–700	75
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$	980	синий	570–640	18–20
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CuO}$	1000	голубой		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--CuO}$	1100	серо-зелёный	487–550	30
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO}$	1000	коричневый	581–589	29–32
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$	940	коричневый	593	22
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CuO}$		коричневый	600	25–40
$\text{CuO--Cr}_2\text{O}_3$	800–1200	зелёный		28
$\text{TiO}_2\text{--NiO--ZnO}$	1200	зелёный	504	17

наты цвета и цветности, насыщенность (яркость). Цветовые характеристики некоторых пигментов, синтезированных методом осаждения, приведены в табл. 2. Там же указаны температуры обжига, необходимые для формирования цветонесущих фаз.

Технология получения пигментов с использованием метода осаждения включает следующие технологические операции: приготовление растворов исходных компонентов → объемное дозирование → введение осадителя → отделение осадка от маточного раствора → промывание осадка → сушка → обжиг → помол → затаривание. При этом исключаются наиболее энергоёмкие процессы помола исходных компонентов. Снижение температуры синтеза достигается благодаря обжигу тонкодисперсных аморфных гидроксидных осадков.

Таким образом, предлагаемая технология позволяет получить керамические пигменты различных кристаллических структур с высокими хромофорными свойствами, которые могут быть применены для декорирования фарфоро-фаянсовых и стекольных изделий. Температура синтеза по сравнению порошковой технологией может быть снижена на 150–200 °С, а удельный расход энергии – на 15–20 %.

Литература:

1. Пищ И.В., Радион Е.В. и др. *Серия статей // Стекло и керамика*: 1992, № 3. С. 22–23; 1993, № 3. С. 21–22; 1995, № 4. С. 20–21; 1996, № 6. С. 19–20; 1996, № 7. С. 21–23; 1998, № 9. С. 23–24; 1998, № 10. С. 17–19; 1999, № 8. С. 23–25; 1999, № 10. С. 23–25; 1999, № 12. С. 27–29; 2003 (*в печати*).

2. Пищ И.В., Радион Е.В. Получение керамических пигментов методом осаждения // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – Вып. VIII. Мн., 2000. С. 178–185.