

СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТА

И. В. Пищ, Е. В. Радион

Белорусский государственный технологический университет

Жаростойкие пигменты для керамических красок получают на основе кристаллических структур шпинелей, гранатов, циркона, муллита и др. В последнее время с целью синтеза пигментов обратили внимание на кристаллическую структуру перовскита CaTiO_3 . Для перовскита характерна кубическая структура с параметром элементарной ячейки, равной $3,84 \text{ \AA}$ (a'), идеальной структуры. Фактически перовскит относится к ромбической сингонии со следующими параметрами:

$$a \quad 5,37 \text{ \AA} \sim \sqrt{2a'};$$

$$b \quad 7,63 \text{ \AA} \sim \sqrt{2a'};$$

$$c \quad 5,43 \text{ \AA} \sim \sqrt{2a'}.$$

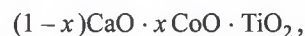
В центре кубической ячейки находится атом титана, в вершинах — атом кальция и на гранях — атом кислорода. Такая структура характерна для соединений с общей формулой ABX_3 (A — Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , B^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; B — Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} и др.; X — O^{2-}). Сумма валентностей A и B должна быть равной 6 [1].

Диоксид титана, входящий в структуру перовскита, существует в трех модифицированных формах: анатаз, брукит и рутил. Анатаз переходит в рутил при температуре 915°C , а брукит — при 650°C [2]. Для рутила характерна кристаллическая тетрагональная структура, он имеет желтую окраску. В процессе термообработки TiO_2 с красящими оксидами (CoO и NiO) образуются титанаты со структурой перовскита. Кристаллическая структура перовскита содержит два вида катионов и один анион в соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{Ti}^{4+} : \text{O}^{2-}$, равном $1 : 1 : 3$. Данному критерию стехиометрии соответствует большое число смесей и твердых растворов.

В настоящей работе ионы Ca^{2+} в перовските частично и полностью замещали ионами Ni^{2+} и Co^{2+} . В качестве минерализатора использовали карбонат натрия Na_2CO_3 в количестве 5% от общей массы шихты. Тонкоизмельченные порошки исходных компонентов тщательно перемешивали и подвергали термообработке при $950 - 1050 - 1100^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 ч.

Образцы, содержащие NiO и TiO_2 , при увеличении количества оксида никеля и повышении температуры приобретали все более насыщенный желтый цвет. Окраска образцов на основе CoO и TiO_2 с увеличением концентрации CoO и повышением температуры изменялась от серой до зелено-синей. Усиление желтой окраски объясняется смещением полосы поглощения никеля в красную и оранжевую области спектра [3] под влиянием ионов титана, имеющих большой заряд и малый ионный радиус. Количество NiO в составе перов-

скита составляло $0,2 - 1,0$ моль, содержание CaO при этом соответствующим образом уменьшалось. Аналогично поступали при замещении оксида кальция оксидом кобальта:



где $x = 0,2 - 1,0 \text{ CoO, NiO}$.

Полученные образцы исследовали методом дифференциально-термического анализа. Кривые ДТА синтезированных пигментов приведены на рис. 1. На кривых отмечают эндо- и экзоэффекты твердофазных реакций: дегидратации, разложения карбонатов, полиморфных превращений.

Образцы исследовали также методом рентгенофазового анализа (ДРОН-2). Анализ рентгенограмм обожженных смесей оксидов никеля и титана показывает, что с повышением температуры от 1100 до 1150°C интенсивность пиков рутила значительно уменьшается (рис. 2).

В результате исследования процесса образования титаната никеля методом РФА установлено, что по мере повышения температуры до 1150°C появляется NiTiO_3 . На рентгенограммах постепенно уменьшаются рефлексы, характерные для рутила и оксида никеля, и появляются рефлексы перовскита ($2,7, 1,87, 1,6 \text{ \AA}$). Это видно на штрихрентгенограмме исходного перовскита и титаната никеля (рис. 3). Однако частично сохраняются еще рефлексы исходных оксидов. Относительно образования CoTiO_3 надо отметить, что в указанных пределах термообработки на рентгенограммах отмечаются в основном рефлексы, принадлежащие отдельным оксидам синтезируемого кобальтсодержащего перовскита.

Для сравнения технологических свойств пигменты были синтезированы также методом осаждения [4] из 1 M раствора соли $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, в который вводили кристаллический TiO_2 . В качестве осадителя использовали 1 M раствор NaOH . Количество его, необходимое для полного осаждения Ni(OH)_2 , определяли по кри-

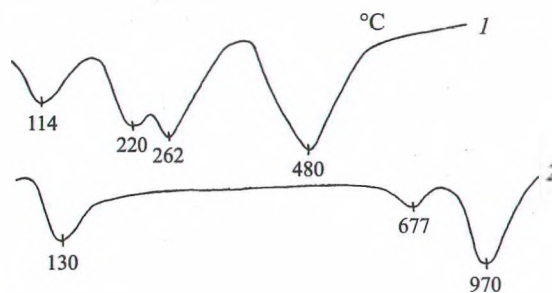


Рис. 1. Кривые ДТА синтезированных пигментов
1 — $\text{NiO} - \text{TiO}_2$; 2 — $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{TiO}_2$

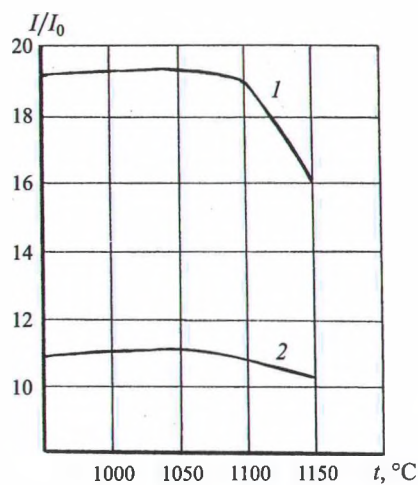


Рис. 2. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов рутила от температуры

1 — $d = 3,25 \text{ \AA}$; 2 — $d = 1,27 \text{ \AA}$

вым рН-метрического титрования на универсальном иономере ЭВ-74.

Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа установлено, что при осаждении образуется не только $\text{Ni}(\text{OH})_2$, но и титанат никеля за счет частичного взаимодействия исходных компонентов. Поскольку TiO_2 вводили в раствор в виде порошка, при добавлении щелочи осаждался только гидроксид никеля, но при старении осадка TiO_2 взаимодействовал с ним, образуя титанат никеля. Очевидно, в этом случае протекала реакция



Выделение воды фиксируется на термограммах, рефлекс NiTiO_3 отмечены на рентгенограммах. После высушивания полученный осадок вводили в состав глазури при помол без предварительного обжига. Цвет глазурного покрытия аналогичен тому, который был при использовании пигментов, синтезированных

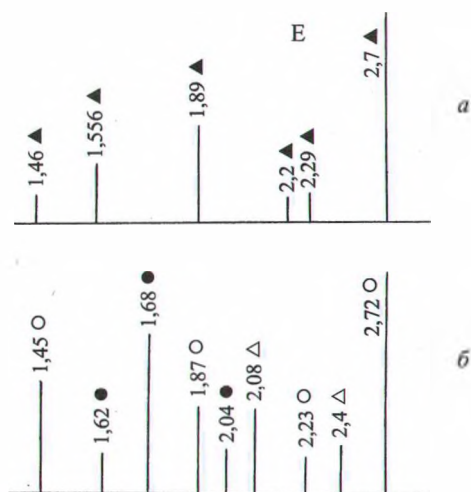


Рис. 3. Штрихрентгенограммы CaTiO_3 (а) и $\text{NiO} - \text{TiO}_2$ при температуре 1150°C (б)

○ — NiTiO_3 ; ● — рутил; Δ — NiO ; ▲ — CaTiO_3

порошковым методом. Полученный желтый пигмент перовскитовой структуры имеет яркость 54%, чистоту цвета 66%.

Таким образом, результаты проведенных исследований подтверждают целесообразность применения метода осаждения для получения желтых пигментов, поскольку этот метод позволяет исключить такие энергозатратные процессы, как помол и предварительный обжиг синтезированного пигмента. Полученный пигмент можно рекомендовать для окрашивания глазури при производстве керамических плиток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брэгг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Структура минералов. — М.: Мир, 1967.
2. Балкевич В. Л. Техническая керамика. — М.: Стройиздат, 1984.
3. Бальхоузен К. Введение в химию переходных металлов. — М.: Мир, 1964.
4. Пищ И. В., Залевская Т. Л., Путилина Е. Н. Синтез пигментов методом соосаждения // Стекло и керамика. — 1992. — № 3. — С. 22.

ТЕРМЕ

НАГРЕВАТЕЛИ ХРОМИТЛАНТАНОВЫЕ ЛАНТЕРН



Рабочая температура до 1800°C



Наш адрес: 125212, Москва, ул. Адмирала Макарова, д. 41,
корп. 1, оф. 15, ООО "Термокерамика-БВИ"
Телефакс: (095) 156-4387