

Результаты расчетов приведены в таблице. Как видно, при значительной пористости отливок эквивалентные радиусы капилляров в кластерах и между ними существенно различаются. При спекании частиц в процессе обжига капиллярные силы в кластерах будут превышать аналогичные силы в межкластерном пространстве и усадка кластерных образований будет проходить частично за счет увеличения под действием растягивающих напряжений размеров капилляров в межкластерном пространстве, т. е. наряду с усадкой

материала в начале процесса спекания может наблюдаться увеличение среднего размера пор в материале.

Следует отметить, что рассмотренная кластерная модель применима и при других законах распределения числа частиц по координатному числу (например, к логарифмически нормальному) без изменения схемы вычислений.

Предложенная модель структуры формованных порошковых материалов позволяет анализировать основные структурные эффекты, проявляющиеся в технологи-

ческих процессах производства керамических и порошковых материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах.— М.: Химия, 1982.— 176 с.
2. Скороход В. В., Солонин Ю. М., Уварова И. В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов.— Киев: Наукова думка, 1990.— 248 с.
3. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов.— М.: Химия, 1988. 256 с.

УДК 666.293

И. В. ПИЦ, О. Н. ЧУДНОВСКАЯ, Е. Н. ПУТИЛИНА, Н. Н. ШАБАНОВА

Белорусский технологический институт

## Получение пигментов методом соосаждения

Один из перспективных методов получения керамических пигментов — метод соосаждения. Он включает в себя следующие операции: совместное осаждение растворимых солей с образованием малорастворимых осадков, отделение их от маточного раствора, промывание, сушку, прокалывание и помол [1].

При совместном осаждении солей образуются осадки, которые не являются механической смесью, так как обладают рядом свойств, нехарактерных для индивидуальных соединений [2]. В частности, благодаря взаимодействию гидро-

ксидов не только между собой, но и с растворителем (водой) могут появляться гидрокомплексы, которые служат «предструктурой» пигментов. По сравнению с порошковой технологией «предструктура» может превратиться в конечный кристаллический продукт при более низкой температуре, что позволит уменьшить тепло- и энергозатраты.

Для получения осадков чаще всего проводят осаждение из водных растворов нитратов.

Для исследования была взята система  $Al(III) - Cu(II) - NO_3^- - H_2O$ . Выбор такой системы не случаен. Известно [1], что алюминий с красящими оксидами при термообработке образует жаропрочные соединения типа шпинели. Концентрация солей  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  составляла  $5 \times 10^{-2} - 1,0$  моль/л. Осадителем служил раствор  $NaOH$ .

Осаждение проводили при постоянном перемешивании растворов и контроле pH (с помощью предварительного потенциометрического титрования на иономере ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами). Кривые титрования приведены на рис. 1.

При титровании смеси солей алюминия (III) и меди (II), взятых в соотношении 1:1,5 М (1:1 моль-эквивалентов), на кривых титрования (1 и 2) наблюдается одна точка эквивалентности — а, соответствующая образованию индивидуального гидроксиокомплекса  $Al(III) - Cu(II)$ . В случае избытка в системе ионов  $Cu(II)$  на кривых титрования имеются две точки

эквивалентности — а и б, отвечающие осаждению гидроксиокомплекса  $Al(III) - Cu(II)$ , затем гидроксида меди (II) соответственно (кривая 3). При избытке в системе ионов  $Al(III)$  точка эквивалентности а (кривая 4) соответствует осаждению гидроксида алюминия  $Al(III)$ , точка б — гидроксиокомплекса  $Al(III) - Cu(II)$ . Использовать одномолярные концентрации растворов нитратов алюминия

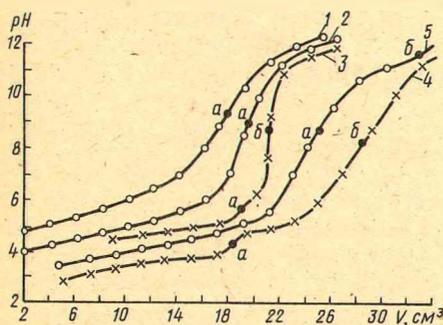


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования смеси нитратов алюминия (III) и меди (II) гидроксидом натрия  
1 — титрование смеси нитратов  $Al(III)$  и  $Cu(II)$  (0,05 М растворы) 0,05 М раствором  $NaOH$ ; 2 — титрование смеси нитратов  $Al(III)$  и  $Cu(II)$  (0,5 М растворы) 0,5 М раствором  $NaOH$ ; 3 — титрование смеси нитратов  $Al(III)$  и  $Cu(II)$  (0,1 М растворы) 0,1 М раствором  $NaOH$  в условиях избытка  $Cu(II)$ ; 4 — то же, в условиях избытка  $Al(III)$ ; 5 — титрование смеси нитратов  $Al(III)$  и  $Cu(II)$  (1 М растворы) 1 М раствором  $NaOH$

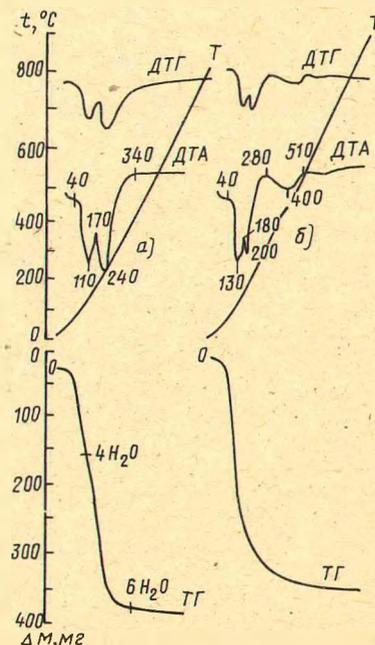


Рис. 2. Термограммы твердых фаз  
а — гидроксиокомплекс  $Al(III) - Cu(II)$ ;  
б — смесь гидроксидов  $Al(III)$  и  $Cu(II)$

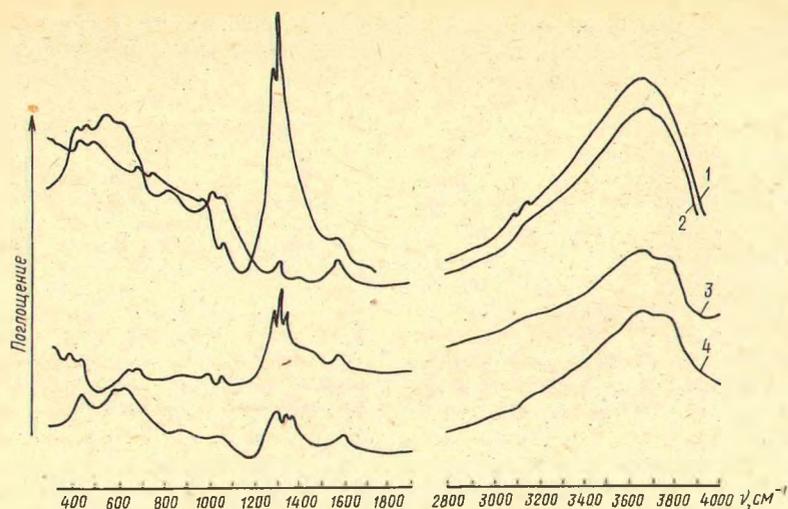


Рис. 3. ИК-спектры твердых фаз

1 — синтезируемое вещество  $\text{Al}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 2 — гидроксид Al (III); 3 — гидроксид Cu (II); 4 — смесь гидроксидов Al (III) и Cu (II)

(III), меди (II) и NaOH (кривая 5) нецелесообразно, так как происходит растворение гидрокомплекса Al (III) — Cu (II), о чем свидетельствует точка эквивалентности б.

На основании данных потенциометрического титрования были выделены твердые фазы при  $\text{pH}=9,8$ . Полученную в интервале  $\text{pH}=4,5-9,8$  твердую фазу фильтровали, промывали до отрицательной реакции на ионы  $\text{NO}_3^-$  и высушивали при температуре  $30-40^\circ\text{C}$  до постоянной массы, затем анализировали химическим методом: ее состав  $\text{Al}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Протекающие при нагреве твердой фазы процессы исследовали методом дифференциально-термического анализа на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдей со скоростью нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  от  $20$  до  $1000^\circ\text{C}$ . На кривой а (рис. 2) наблюдаются эндоэффекты, отражающие ступенчатый характер дегидратации. В области температур  $40-170$  и  $170-340^\circ\text{C}$  происходят потери массы: соответственно  $4 \text{ M H}_2\text{O}$ , затем  $6 \text{ M H}_2\text{O}$ .

При термическом разложении смеси гидроксидов алюминия и меди, полученных при  $\text{pH}=9,8$ , имеются несколько другие эндоэффекты (см. кривую б). На кривой ДТА наблюдаются три интенсивных эндоэффекта ( $130, 200$  и  $400^\circ\text{C}$ ), которые мы связываем с несколько иным характером дегидратации. До температуры  $180^\circ\text{C}$  происходит потеря 1 моля воды;  $180-200^\circ\text{C}$  — обезвоживание гидроксида меди,  $280-510^\circ\text{C}$  — гидроксида алюминия. Такое различие в кривых ДТА свидетельствует о том, что в системе Al (III) — Cu (II) —  $\text{NO}_3^-$  —  $\text{H}_2\text{O}$  при  $\text{pH}=9,8$  и комнатной температуре образуется индивидуальное соединение  $\text{Al}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Подтверждением могут служить

ИК-спектры поглощения (рис. 3), которые указывают на присутствие в гидрокомплексе молекулярной воды (полосы  $3455$  и  $1620 \text{ см}^{-1}$ ) ОН-групп (полосы  $1385, 1355 \text{ см}^{-1}$ ). Полосы поглощения  $1050, 776, 509, 690 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, принадлежат колебаниям мостиковой связи [3].

Рентгенофазовый анализ показал, что основной фазой после тер-

мообработки при  $1000^\circ\text{C}$  является шпинель  $\text{CuAl}_2\text{O}_3$ , которая и придает цвет синтезированному пигменту.

Пигмент обладает достаточной устойчивостью в расплавах глазурей и флюсов. При содержании в глазури пигмента  $5-10\%$  (по массе) получено интенсивное стекловидное голубое покрытие.

Синтезированный методом соосаждения пигмент может быть использован для приготовления надглазурной краски, цветных легкоплавких глазурей, а также для декорирования фарфора, фаянса, майолики. Применение этого пигмента позволит расширить палитру голубых красок.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синтез пигментов методом соосаждения / И. В. Пищ, Т. Л. Залевская, Е. Н. Путилина, Л. Н. Ветюшка // Стекло и керамика. — 1992. — № 3. — С. 22—23.
2. Гидроксильное комплексобразование хрома (III) и железа (III) при совместном присутствии в нейтральных и слабощелочных растворах / О. Н. Чудновская, А. К. Баев, Т. Л. Залевская, Е. В. Радюк // Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук. — 1988. — № 3. — С. 7—10.
3. Бурков К. А., Лилич Л. С., Коноплева Л. В. Исследование твердых полиядерных гидроксо соединений и их растворов в тяжелой воде методом ИК-спектроскопии // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. — 1970. — Т. 13. — № 2. — С. 183—189.

Уважаемые подписчики и читатели журнала

#### «СТЕКЛО И КЕРАМИКА»!

Редакция напоминает Вам, что на 1993 г. подписка на все издания проводится в два этапа: на первое полугодие и на второе полугодие раздельно.

На второе полугодие 1993 г. Вы можете подписаться по Каталогу изданий с 15 марта по 1 мая 1993 г. во всех почтовых отделениях связи.

Не забудьте своевременно оформить подписку на журнал «Стекло и керамика».

Новый телефон редакции 495-39-76