



Иван Владимирович Пищ
Доктор технических наук,
профессор

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ОСАЖДЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

И. В. Пищ, Е. В. Радион

Белорусский государственный технологический университет

Методы получения керамических пигментов постоянно развиваются. К одному из перспективных относится метод совместного осаждения ионов многозарядных металлов в виде гидроксидов с последующим отделением от раствора, промыванием, сушкой и прокаливанием полученных осадков.

Совместное осаждение гидроксидов имеет ряд особенностей. Отмечается [1], что при совместном осаждении гидроксидов металлов осадок не является их механической смесью, 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, в том числе пигментов, имеет ряд преимуществ по сравнению с порошковой.

Наши многолетние систематические исследования показали, что метод совместного осаждения гидроксидов металлов является перспективным для синтеза керамических пигментов [2 – 14]. Он позволяет получать пигменты с высокими хромоформными показателями и при этом уменьшить тепло- и энергозатраты, поскольку синтез пигментов из предварительно полученных осадков осуществляется при температуре на 100 – 200 °С более низкой по сравнению с температурой синтеза пигментов по традиционной порошковой технологии.

Цель проведенных работ заключалась в исследовании возможности синтеза пигментов на основе различных систем методом осаждения, выборе оптимальных условий получения осадков и их термообработки, определении цветовых характеристик пигментов и выработки рекомендаций по их применению.

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 титана

(IV) и циркония (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^{2+} ;

порядок осаждения (прямой и обратный);

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

Для определения оптимального значения pH осаждения и необходимого количества осадителя проводили pH-метрическое титрование (универсальный иономер ЭВ-74).

На примере системы $\text{Al(III)} - \text{Cr(III)} - \text{NO}_3^- - \text{NaOH}$ (рис. 1) показано изменение pH в зависимости от количества вводимого осадителя. Кривая pH-метрического титрования Al(III) раствором NaOH имеет два скачка, которые отвечают оттитровыванию HNO_3 при $\text{pH} = 4,3$ (точка a_1) и осаждению гидроксида алюминия при $\text{pH} = 7,7$. При титровании Cr(III) сначала оттитровываются кислотные формы ионов хрома (III), затем осаждается гидроксид хрома (III) при $\text{pH} = 7,7$. В ходе совместного осаждения Al(III) и Cr(III) в интервале $\text{pH} = 4,3 - 7,6$ образуется осадок, содержащий оба металла и представляющий собой смешанный гидроксид. Аналогичные результаты были получены для многих других систем.

Данные pH-метрического титрования щелочью растворов систем $\text{Ti(IV)} - \text{Ni(II)} - \text{Zn(II)}$ и $\text{TiO}_2 - \text{Ni(II)} - \text{Zn(II)}$ свидетельствуют о химическом взаимодействии компонентов в момент появления гидроксидных осад-

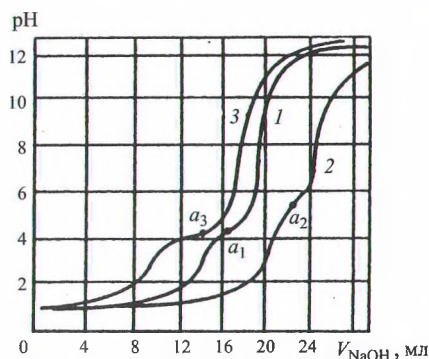


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования растворов 1 — Al(III) ; 2 — Cr(III) ; 3 — $\text{Al(III)} - \text{Cr(III)}$

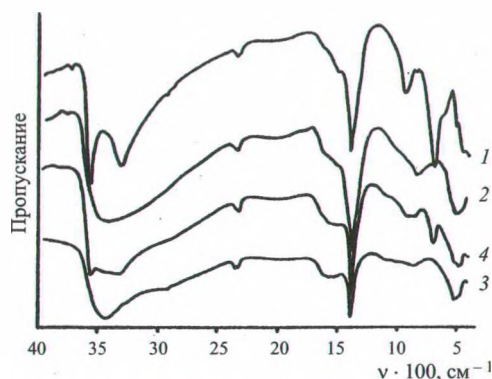


Рис. 2. ИК-спектры поглощения гидроксидов 1 — меди (II); 2 — хрома (III) — меди (II); 3 — хрома (III); 4 — механической смеси гидроксидов хрома (III) и меди (II)

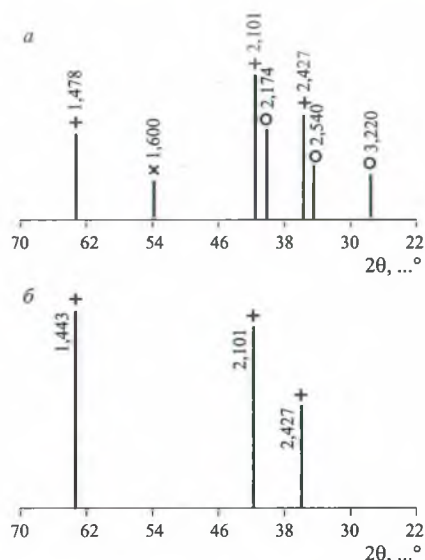


Рис. 3. Штрихрентгенограммы (Å) образцов $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$, полученных при термообработке совместно осажженных гидроксидов (а) и по порошковой технологии (б) + — NiTiO_3 ; × — NiO ; ○ — TiO_2

ков, причем при перовскитовом молярном соотношении $\text{Ti} : \text{Me} = 1 : 1$ 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 различаются по кислотно-основным свойствам, образуются соли — титанаты в системах $\text{Ni(II)} - \text{TiO}_2$, $\text{Ti(IV)} - \text{Ni(II)} - \text{Zn(II)}$, $\text{TiO}_2 - \text{Ni(II)} - \text{Zn(II)}$ и цирконаты в системах

$\text{Co(II)} - \text{Zr(IV)}$, $\text{Co(II)} - \text{ZrO}_2$, $\text{Ca(II)} - \text{Zr(IV)}$, $\text{Sr(II)} - \text{Zr(IV)}$, $\text{Cd(II)} - \text{Zr(IV)}$, $\text{Ni(II)} - \text{Zr(IV)}$, $\text{Ni(II)} - \text{ZrO}_2$.

В ряде случаев ионы металлов взаимодействуют в растворе еще до осаждения с формированием гетероядерных гидросокомплексов или оказывают взаимное влияние на гидролитические свойства друг друга.

При использовании метода осаждения большое значение имеет порядок сливания растворов. В связи с этим, например, осадки $\text{Cu(II)} - \text{Cr(III)}$ получали прямым и обратным сливанием растворов. Выявлено, что при обратном порядке сливания выход осадка больше.

Для изучения структуры и фазового состава пигментов, синтезированных по порошковой технологии и методом совместного осаждения, были проведены их исследования методами рентгенофазового анализа (ДРОН-2, ДРОН-3) 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 смешанные гидроксиды. Так, существенное различие ИК-спектров поглощения гидроксидов хрома (III), меди (II), совместно осажженного гидроксида хрома (III) — меди (II) и механической смеси индивидуальных гидроксидов (рис. 2) свидетельствует о возможном взаимодействии гидроксидов в процессе совместного осаждения с образованием нового химического соединения.

Исследовано также влияние порядка сливания растворов, молярного соотношения $\text{Me}^+ : \text{Me}^{2+}$, термообработки при различных температурах на состав продуктов реакции. На дифрактограммах пигментов, полученных разными 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 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, корунду $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, ферриту никеля NiFe_2O_4 , цирконатам стронция SrZrO_3 и кадмия CdZrO_3 . Например, при высокотемпературном синтезе пигментов перовскитоподобной структуры на основе системы $\text{Ni(II)} - \text{TiO}_2$ на штрихрентгенограмме прокаленного осадка отмечены рефлексы, принадлежащие только NiTiO_3 со структурой перовскита (рис. 3). Вместе с тем в ряде случаев пигменты содержат небольшое количество свободных оксидов. По мере повышения температуры происходит их взаимодействие с образованием твердых растворов. По данным рентгенофазового анализа установлено, что кристаллические фазы выделяются более интенсивно при синтезе образцов методом осаждения.

Результаты ДТА 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 удаленной воды от

Система	Цвет осадка (визуально)	Цвет пигмента в зависимости от температуры синтеза	
		800 °C	1000 °C
$\text{Co(II)} - \text{ZrO}_2$	Коричневый	Темно-синий	Черный
$\text{Co(II)} - \text{ZrO}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$	Сиреневый	Светло-серый	Темно-серый
$\text{TiO}_2 - \text{Ni(II)} - \text{Zn(II)}$	Ярко-зеленый	Серо-зеленый	Темно-зеленый
$\text{Ni(II)} - \text{ZrO}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$	Ярко-салатовый	Светло-серый	Салатовый
$\text{TiO}_2 - \text{Co(II)}$	Светло-коричневый	Светло-коричневый	Темно-коричневый

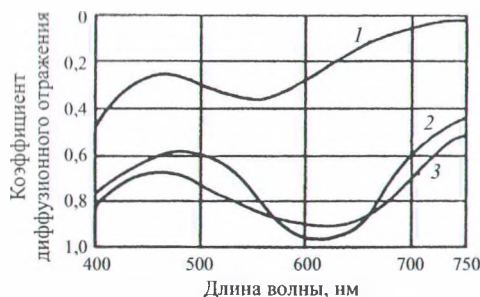


Рис. 4. Кривые спектрального отражения материалов, полученных на основе системы $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$
1 — совместно осажженный гидроксидный осадок; 2 — пигмент;
3 — глазурное цветное покрытие

аддитивного значения), видимо, образуются твердые растворы замещения гидроксидов и твердые растворы типа перовскита, а также происходит химическое взаимодействие гидроксидов при осаждении [14].

На хромофорные свойства пигментов оказывает влияние их исходный состав (химическая природа и концентрация красящих оксидов). Так, при использовании кобальта (II) могут быть получены черные, темно-серые и темно-коричневые пигменты. Введение никеля (II) придает пигментам характерное темно-зеленое и салатное окрашивание, что обусловлено наличием хромофоров $[\text{NiO}_4]$ и Ni_2SiO_4 . Цветовые характеристики некоторых пигментов представлены в таблице.

На примере системы $\text{CoO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ на рис. 4 приведены кривые спектрального отражения осадка, синтезированного из него пигмента и глазурного цветного покрытия.

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

Предлагаемая технология с использованием метода осаждения позволяет получить керамические пигменты различных кристаллических структур с вы-

сокими хромофорными показателями, которые могут быть применены для декорирования фарфорофаянсовых и стеклянных изделий. По сравнению порошковой технологией температура синтеза может быть снижена на 150 – 200 °С, а удельный расход энергии — на 15 – 20 % при сохранении высоких хромофорных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чалый В. П. Гидроокисы металлов (закономерности образования, структура и свойства). — Киев: Наукова думка, 1972. — 160 с.
2. Пиц И. В., Залевская Т. Л., Путилина Е. Н. Синтез пигментов методом соосаждения // Стекло и керамика. — 1992. — № 3. — С. 22 – 23.
3. Получение пигментов методом соосаждения / И. В. Пиц, О. Н. Чудновская, Е. Н. Путилина, Н. И. Шабанова // Стекло и керамика. — 1993. — № 3. — С. 21 – 22.
4. Пиц И. В., Радион Е. В. Получение пигментов методом осаждения // Стекло и керамика. — 1995. — № 4. — С. 20 – 21.
5. Пиц И. В., Радион Е. В. Пигмент на основе совместно осажженных гидроксидов железа (III) и никеля (II) // Стекло и керамика. — 1996. — № 6. — С. 19 – 20.
6. Пигмент на основе совместно осажженных гидроксидов хрома (III) и меди (II) / И. В. Пиц, Е. В. Радион, Д. М. Соколовская, Н. Ф. Поповская // Стекло и керамика. — 1996. — № 7. — С. 21 – 23.
7. Пиц И. В., Радион Е. В. Синтез пигментов на основе перовскита // Стекло и керамика. — 1998. — № 9. — С. 23 – 24.
8. Пиц И. В., Радион Е. В. Особенности осаждения и образования пигментов в системе титан – никель – цинк // Стекло и керамика. — 1998. — № 10. — С. 17 – 19.
9. Пиц И. В., Радион Е. В. Получение пигментов на основе цирконата кобальта методом осаждения // Стекло и керамика. — 1999. — № 8. — С. 23 – 25.
10. Пиц И. В., Поповская Н. Ф., Радион Е. В. Синтез пигментов на основе системы $\text{CuO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ методом осаждения // Стекло и керамика. — 1999. — № 10. — С. 23 – 25.
11. Пиц И. В., Радион Е. В. Влияние оксидов на стабилизацию диоксида циркония // Стекло и керамика. — 1999. — № 12. — С. 27 – 29.
12. Пиц И. В., Радион Е. В. Получение пигментов перовскитоподобной структуры на основе титаната никеля методом осаждения // Стекло и керамика. — 2003. — № 5. — С. 30 – 32.
13. Пиц И. В., Радион Е. В. Получение пигментов перовскитоподобной структуры на основе цирконата никеля методом осаждения // Стекло и керамика. — 2005. — № 2. — С. 24 – 26.
14. Пиц И. В., Радион Е. В. Получение керамических пигментов методом осаждения // Тр. БГУ. — 2000. — Вып. VIII. — С. 178 – 185.

ВСЕРОССИЙСКИЙ ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР приглашает

30 августа – 2 сентября

XI МОСКОВСКАЯ ПРОМЫШЛЕННАЯ ВЫСТАВКА-ЯРМАКА
Пав. 57

Адрес: 129223, Москва, проспект Мира, ВВЦ