



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249963

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 03 C 8/00

/22/ Přihlášeno 14 11 83

/21/ PV 8395-83

(40) Zveřejněno 18 09 86

(45) Vydáno 15 02 88

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSC., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy intenzivního růžového keramického barvítka

Využívá se nízkoteplotního tří slož-
kového mineralizátoru, obsahujícího mo-
lybden sodný, hexafluorokřemičitan sodný
a hydroxid lithný, jež v kombinaci
s chloridem ev. fluoridem železnatým
/nejlépe tetrahydrátem chloridu železna-
tého/ umožňuje vznik křemičitanu zirko-
ničitého z výchozích oxidů /křemičitého
a zirkoničitého/ již při nízké teplotě
výpalu a to současně se vznikem barvicích
hematitových částíček, zachycujících se
tak velmi účinně do vznikající zirkonové
struktury křemičitanu.

Barvítka je vhodné k intenzivnímu
vybarvování keramických zejména borito-
křemičitanových glazur, do růžového od-
stínu.

Vynález se týká způsobu přípravy keramického barvítka, které při aplikaci dodává keramickým glazurám intenzivní růžové zbarvení. Jedná se o barvítka zirkon - hematitového typu, připravující se za relativně nízkých teplot výpalu.

Keramická barvítka, jejichž základem je křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou, se připravují výpalem směsi obsahující zpravidla v téměř stechiometrickém poměru oxid zirkoničitý a oxid křemičitý a dále sloučeniny s mineralizačními účinky /nejčastěji halogenidy sodné/ spolu se sloučeninami poskytujícími barvicí oxidy; v případě růžového barvítka to je buď síran železnatý nebo oxid-hydroxid železitý.

Výpal těchto směsí je třeba provádět na teploty vyšší než 750-800 °C, zpravidla pak na teplotu v rozmezí 900-1 000 °C. Mechanismus tvorby tohoto barvítka ukazuje, že skutečně intenzivního růžového odstínu je možné docílit jedině za současného vzniku barvicích částíček hematitu a bezbarvých mikrokrystallů křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou, do nichž se hematit zachycuje a vybarvuje je.

Při výpalu částečně přechází sloučenina železa z výchozí směsi, reakcí s mineralizátory, na halogenid železnatý. Ten pak reaguje s výchozím oxidem křemičitým za současného vzniku hematitu a tetrahalogenidu křemičitého, jenž reakcí s výchozím oxidem zirkoničitým umožňuje vznik mikrokrystallů křemičitanu zirkoničitého.

Přímé použití halogenidů železnatých v doposud používaných výchozích směsích pro přípravu růžových zirkonových pigmentů nebylo však účinné vzhledem k poměrně vysokým teplotám výpalu nutným k uskutečnění reakce tvorby křemičitanu zirkoničitého v těchto směsích; přechod, do výchozích směsí přímo přidaných halogenidů železnatých, na barvicí hematit totiž probíhá při teplotách podstatně nižších.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že k přípravě intenzivního růžového zirkon-hematitového barvítka se využívá výchozí směsi obsahující 42 až 48 hmot. % oxidu zirkoničitého, 19 až 23 hmot. % oxidu křemičitého, 10 až 30 hmot. % chloridu ev. fluoridu železnatého s výhodou tetrahydrátu chloridu železnatého a 12 až 17 hmot. %, s výhodou 13,5 až 15,5 hmot. % trísložkového nízkoteplotního mineralizátoru.

Vzhledem k relativně nízké teplotě vzniku křemičitanu /okolo 600 °C/, umožněné nízkoteplotním mineralizátorem, proběhne přechod halogenidu železnatého na hematit prakticky souběžně s tvorbou křemičitanu zirkoničitého. Barvicí hematitové částičky se tak zachycují do zirkonových mikrokrystallů velmi účinně a dodávají jim intenzivního červenorůžového zbarvení.

Nízkoteplotní trísložkový mineralizátor obsahuje molybdenan sodný /dihydrát/, hexafluorokřemičitan sodný a hydroxid lithný /monohydrát/, v molárním poměru 1 : 0,76 až 1,00 : 2,51 až 3,20 s výhodou 1 : 0,83 až 0,93 : 2,70 až 3,00.

Při kalcinaci výchozí směsi se projevují jednak silné mineralizační účinky lithných iontů uvolňovaných z hydroxidu a dále účinky tetrafluoridu křemičitého uvolňovaného z hexafluorokřemičitanu; ten může ihned vstupovat do reakce s oxidem zirkoničitým za vzniku křemičitanu zirkoničitého.

Tím se slabě exotermní reakce tvorby křemičitanu rozbíhá; v této fázi se velmi příznivě projeví silné mineralizační účinky aktivního kyslíku uvolňovaného z molybdenanu sodného. Výrazné celkové mineralizační účinky trísložkového mineralizátoru tak umožňují dostatečné zreagování výchozích oxidů /křemičitého a zirkoničitého/ na křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou již při teplotách okolo 600 °C.

Aktivní kyslík uvolňovaný z molybdenanu přitom silně přispívá i k oxidaci železnaté složky na železitou a tím k tvorbě barvicího hematitu při teplotách odpovídajících vzniku křemičitanu.

Halogenidové anionty, uvolňované z halogenidu železnatého, mají na reakci tvorby křemičitanu rovněž příznivý vliv, neboť vtahují do reakce další zrna oxidu křemičitého za vzniku vysoce reaktivního tetrahalogenidu křemičitého.

Všechny složky výchozí směsi se promísí za sucha a směs se vypaluje na teploty 600 až 640 °C po dobu 1 až 3 hodin /podle druhu použitého ZrO_2 /; rychlost vzestupu teploty je poměrně vysoká: 5 až 10 °C/min, aby bylo co nejrychleji dosaženo teploty výpalu a nedocházelo k předčasné oxidaci Fe^{II} na Fe^{III} , tj. ještě před dosažením teploty vzniku křemičitanu.

S výhodou se použije převrstvení výchozí směsi, volně sypané ve vypalovací nádobě, vrstvou alespoň 1 cm práškovitého tepelně stálého a k probíhající reakci inertního materiálu /např. jemně mletý minerál zirkon, ev. již vypálené zirkonhematitové barvítka/.

Vzhledem k určité soudržnosti vypálené směsi, lze pak po zchladnutí vrstvu práškovitého materiálu lehce odstranit /sesypat/, aniž by došlo k znečištění produktu. Výpalek je před aplikací do glazury ještě možno vyloužit vodou za horka k odstranění jeho rozpustných podílů.

Výhody způsobu podle vynálezu spočívají v kvalitě barvítka, které vykazuje vysoký stupeň zreagování na křemičitan zirkoničitý s relativně vysokým obsahem v něm zachyceného hematitu; při aplikaci do keramických glazur je vybarvuje do intenzivně růžového odstínu.

Další výhodou je v nízké, z energetického hlediska, velmi příznivé teplotě výpalu a rovněž v technologické nenáročnosti přípravy barvítka.

P ř í k l a d 1

100 g čištěného minerálu baddeleyitu $/ZrO_2/$, 45 g oxidu křemičitého, 50 g tetrahydrátu chloridu železnatého a 35 g nízkoteplotního tříložkového mineralizátoru, obsahujícího 16 g dihydrátu molybdenanu sodného, 11 g hexafluorokřemičitanu sodného a 8 g monohydrátu hydroxidu lithného, bylo smícháno za sucha a v porcelánové nádobě převrstveno 1 až 1,5 cm vrstvou mletého minerálu zirkonu a zahříváno rychlostí 10 °C/min na teplotu 620 °C, která byla udržována po dobu 2 h.

Po zchladnutí a sesypání vrstvy minerálu zirkonu byl výpalek vyloužen vodou za horka; získané barvítka je vhodné k vybarvení keramických zejména boritokřemičitanových glazur do intenzivního růžového odstínu.

P ř í k l a d 2

82 g syntetického oxidu zirkoničitého, 39,5 g oxidu křemičitého, 22 g fluoridu železnatého a 29 g nízkoteplotního mineralizátoru, obsahujícího 13 g dihydrátu molybdenanu sodného, 9,5 g hexafluorokřemičitanu sodného a 6,5 g monohydrátu hydroxidu lithného, bylo smícháno za sucha a v keramické nádobě převrstveno 1 až 2 cm vrstvou již připraveného, vylouženého růžového barvítka /z příkladu 1/ a zahříváno rychlostí 5 °C/min na teplotu 630 °C, která byla udržována po dobu 2 h. Výpalek je po zpracování loužením vodou za horka použitelný jako růžové keramické barvítka.

P R E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

1. Způsob přípravy intenzivního růžového keramického barvítka zirkon-hematitového typu vyznačený tím, že výchozí směs, obsahující 42 až 48 % hmotnosti oxidu zirkoničitého, 19 až 23 % hmotnosti oxidu křemičitého, 10 až 30 % hmotnosti chloridu nebo fluoridu železnatého a 12 až 17 % hmotnosti, s výhodou 13,5 až 15,5 % hmotnosti tříslučkového nízkoteplotního mineralizátoru, obsahující dihydrát molybdenanu sodného, hexafluorokřemičitan sodný a monohydrát hydroxidu lithného v molárním poměru 1 : 0,76 až 1 : 2,51 až 3,2, s výhodou 1 : 0,83 až 0,93 : 2,7 až 3, se promísí za sucha a potom se zahřívá rychlostí 5 až 10 °C/min na teplotu 600 - 640 °C, která je udržována po dobu 1 až 3 h.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se zahřívání směsi provádí při převrstvení této směsi alespoň 1 cm silnou vrstvou minerálu zirkonu nebo již vypáleného zirkonhematitového barvítka.