



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246786
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 18 03 85
(21) (PV 1883-85)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 G 25/00
C 01 B 33/20
C 03 C 8/12

(40) Zveřejněno 17 04 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., TAUFER IVAN doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Hnědozelený zirkonový pigment s obsahem chromu

1

2

Keramický pigment pro vybarvování glazur, jehož základem je křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou, zbarvený jednak vměstky částic oxidu chromitého do zeleného odstínu a jednak barvicími poručkami iontů chromu do hnědého odstínu, takže výsledné zbarvení pigmentu je hnědozelené, je připravitelný ze směsi obsahující oxid zirkoničitý a křemičitý, mineralizátory — hexafluorkřemičitan disodný, hydroxid lithný, chlorid sodný — dále oxidy, amonné či alkalické soli šestimocného molybdenu nebo wolframu a oxid chromitý nebo sloučeniny chromu, kalcinací na tento oxid přecházející. Výpalem směsi při teplotách 650 až 900 °C vzniká intenzívně zelený až šedo-zelený produkt, který se po vymytí alkalických složek převede přežahem při teplotách nad 1200 °C do stabilního hnědozeleného barevného odstínu.

Vynález se týká hnědozeleného pigmentu zirkonového typu s obsahem chromu v podobě iontů chromu a oxidu chromitého.

Pigmenty zirkonového typu jsou tepelně, chemicky i barevně velmi stabilní a používají se k vybarvování keramických glazur. Základem těchto pigmentů je v procesu jejich přípravy syntetizovaný křemičitan zirkoničitý s tetragonální, prostorově centrovanou strukturou odpovídající minerálu zirkonu.

Křemičitan je sice nebarevný, ale při jeho syntéze lze do něj zachytit příměsi způsobující jeho vybarvení. Mohou to být jednak některé ionty zabudované do jeho struktury jako barvicí poruchy, nebo může dojít v vybarvení v důsledku tzv. vměstků, tj. intenzívně barevných částic některých sloučenin, jež vrůstají do zirkonových mikrokrystallků při jejich syntéze.

Tyto barevné částice sloučenin, pokud by byly aplikovány do keramických glazur přímo, by při vysokých teplotách glazování a v důsledku agresivity roztavené glazury, s touto reagovaly, ztratily tak svoji barevnost a tím i vybarvovací schopnost.

Teprve v podobě zirkonových pigmentů, jsou-li vrostlé do zirkonových mikrokrystallků a obaleny tak jejich ochrannou vrstvičkou, lze je použít k účinnému vybarvování keramických glazur, včetně glazur s vysokými teplotami glazování, okolo 1300 °C.

Intenzívně zbarvený oxid chromitý sice působení roztavených keramických glazur částečně odolává, takže ho lze v případě některých glazur použít k jejich vybarvení přímo. Dodává jim však tmavě zelený až šedozeleň nepříznivý „studený“ odstín a v případě jeho použití do vysokoteplotních glazur navíc dochází i k jeho částečné reakci s glazurou, doprovázenou ztrátou barevnosti.

Barevné částice oxidu chromitého lze však v podobě vměstků zachytit do mikrokrystallků křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou, při jejich syntéze. Vrstvička křemičitanu, pak při aplikaci v keramice, chrání barvicí částice oxidu chromitého před agresivitou roztavené glazury.

Nepříznivý „studený“ barevný odstín, dodaný částicemi oxidu chromitého zůstává však přesto zachován.

Vynález odstraňuje uvedený nedostatek a umožňuje přípravu zirkonového pigmentu s obsahem nejen oxidu chromitého, ale také iontů chromu, který vykazuje odstín hnědozelený, jež je, z hlediska použití k vybarvování keramických glazur, příznivější („teplejší“). Pigment podle vynálezu je totiž vybarvený nejen na vměstkovém principu (částicemi oxidu chromitého), ale současně i na principu barvicích poruch (ionty chromu ve vyšších mocnostech).

Podstata hnědozeleného zirkonového pigmentu s obsahem chromu podle vynálezu spočívá v tom, že pigment je tvořený mikrokrystallky křemičitanu zirkoničitého se zir-

konovou strukturou, obsahujícími dále jednak ionty chromu v podobě barvicích poruch a jednak barevné vměstky částic oxidu chromitého.

Připraví se ze směsi obsahující 43 až 57 %, s výhodou 48 až 52 % hmotnosti oxidu zirkoničitého, 19 až 26 %, s výhodou 21,5 až 23,5 % hmotnosti oxidu křemičitého, 2 až 10 %, s výhodou 5 až 6 % hmotnosti hexafluorokřemičitanu disodného, 2 až 6 %, s výhodou 3 až 4 % hmotnosti hydroxidu lithného, 0 až 5 %, s výhodou 2 až 3 % hmotnosti chloridu sodného, 4 až 16 %, s výhodou 6 až 8 % hmotnosti oxidu nebo amonné soli, nebo soli alkalického kovu, nebo soli alkalických zemin šestimocného molybdenu nebo šestimocného wolframu a 3 až 20 %, s výhodou 8 až 14 % hmotnosti oxidu chromitého, nebo sloučeniny chromu, která kalcinací oxid chromitý poskytuje.

Jako sloučeniny chromu lze použít jak sloučeniny odvozené od trojmocného chromu, tj. chromité soli oxidických kyselin, tak i sloučeniny chromu šestimocného — oxid chromový, kyselinu chromovou či chromany. Směs se zahřívá rychlostí 2 až 30 °C/min, s výhodou rychlostí 7 až 15 °C/min na teplotu 650 až 900 °C, s výhodou na teplotu 700 až 800 °C, s výdrží alespoň 0,5 h, s výhodou 1 až 3 h na této teplotě.

Použití teploty v uvedeném rozmezí i doby výdrže se řídí druhem použitého oxidu zirkoničitého a množstvím mineralizátorů — hexafluorokřemičitanu disodného, hydroxidu lithného, chloridu sodného — v pro ně uvedených rozmezích.

Výpalem směsi vznikají mikrokrystallky křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou jako základ pigmentu. Jejich syntézu při relativně nízkých teplotách výpalu umožňují výrazné mineralizační účinky hexafluorokřemičitanu disodného v kombinaci s hydroxidem lithným, ev. chloridem sodným.

Navíc také sloučeniny šestimocného molybdenu nebo wolframu přispívají svými mineralizačními účinky k doclení dostatečných výtěžků křemičitanu za relativně nízkých teplot výpalu směsi. Při syntéze zirkonových mikrokrystallků, do nich vrůstají intenzívně barevné částice oxidu chromitého, jako tzv. vměstky a dodávají jim sytě zelený až šedozeleň barevný odstín. Přitom se do struktury křemičitanu zabudovávají také ionty molybdenu nebo wolframu, jež v okamžiku tvorby pigmentu zčásti přecházejí do čtyřmocného stavu a zachycují se jako substituční nenabitě poruchy na místě zirkonia ($\text{Mo}_{\text{Zr}}^x \text{W}_{\text{Zr}}^x$); na barevnosti zirkonových mikrokrystallků se však zatím neprojevují.

Ve struktuře křemičitanu se dále zachytily v menším množství i ionty chromu. Ty se v této fázi přípravy pigmentu na jeho barevnosti téměř neprojevují. Jejich barvicí efekt je totiž přehlušen intenzivním zbarvením zirkonových mikrokrystallků vměstky

oxidu chromitého. Teprve přežíháním na teploty nad 1 200 °C přejdou zachycené ionty chromu, s pomocí zachycených iontů molybdenu a wolframu, do vyšších mocností, což se projeví na barevnosti pigmentu získáním hnědého barevného odstínu. Ten ve spojitosti se zeleným odstínem, způsobovaným vrstlými částicemi oxidu chromitého je příčinou, že výsledný barevný odstín zirkonového pigmentu je hnědozelený.

Výpalek výchozí směsi se promyje vodou nebo s výhodou zředěnou minerální kyselinou, k odstranění alkalických zbytků z mineralizátorů, ev. z alkalických solí molybdenu, wolframu a chromu (tyto by totiž při dalším samostatném záhřevu zirkonových mikrokrystallků na teploty vyšší než byla teplota původního výpalu, způsobovaly jejich zpětný rozklad) a promytý výpalek se případně přežihá při teplotě 1 200 až 1 500 stupňů C, s výhodou při teplotě 1 250 až 1 350 °C.

Tímto přežahem dojde ke změně zbarvení pigmentu z nepříznivého „studeného“ zeleného až šedo zeleného odstínu do „teplého“ hnědozeleného odstínu. Tato změna je nevratná a je umožněna přítomností poruch iontů molybdenu nebo wolframu, které poskytují zabudovaným iontům chromu potřebný náboj k přechodu do vyšších mocností.

Při použití pigmentu do keramických glazur s vysokou teplotou glazování — nad 1 200 °C — není třeba samostatný přežah pigmentu provádět; k žádoucí barevné změně pigmentu dojde samovolně při vlastním glazování.

Produktem způsobu přípravy podle vynálezu je stabilní zirkonový pigment v hnědozeleném barevném odstínu, vhodný k vybarvování všech druhů keramických glazur. Pigment je zreagovaný na křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou do vysokého stupně. Vysoká stabilita pigmentu dovo-

luje jeho aplikaci i do glazur s vysokou teplotou glazování (okolo 1 300 °C). Vysoká intenzita hnědozeleného barevného odstínu umožňuje kvalitní vybarvení keramických glazur i při použití pigmentu v relativně malých množstvích.

Příklad 1

100 g oxidu zirkoničitého minerálního původu (čištěný baddeleyit), 45 g oxidu křemičitého, 11 g hexafluorokřemičitanu disodného, 7 g hydroxidu lithného, 5 g chloridu sodného, 18 g tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného a 11 g oxidu chromitého bylo smícháno za sucha a vypáleno v peci s rychlostí náběhu 10 °C/min, při teplotě 750 °C po dobu 1 h. Výpalek byl vyloučen vodou za horka a oddělen dekantací.

Produkt obsahující 82 % křemičitanu zirkoničitého byl přežihán při teplotě 1 300 °C po dobu 5 min. Získaný pigment je intenzivně hnědozeleného barevného odstínu a je vhodný k vybarvování keramických glazur s libovolnou teplotou glazování do téhož odstínu.

Příklad 2

48 g syntetického oxidu zirkoničitého, 22 gramů oxidu křemičitého, 6 g hexafluorokřemičitanu disodného, 6 g monohydrátu hydroxidu lithného, 8 g dodekawolframanu dekaamonného a 14 g síranu chromitého bylo smícháno za sucha a vypáleno v peci s náběhem 15 °C/min, při teplotě 800 °C po dobu 2 h. Výpalek byl vyloučen zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, oddělen filtrací a promyt vodou.

Získaný intenzivně šedo zelený pigment obsahuje 84 % křemičitanu zirkoničitého; aplikován do keramické glazury s teplotou glazování 1 280 °C, ji zabarvuje do hnědozeleného barevného odstínu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Hnědozelený zirkonový pigment s obsahem chromu, tvořený mikrokrystallky křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou, obsahujícími dále jednak ionty chromu v podobě barvicích poruch a jednak barevné vměstky částic oxidu chromitého a je připravitelný ze směsi obsahující hmotnostně 43 až 57 %, s výhodou 48 až 52 % oxidu zirkoničitého, 19 až 26 %, s výhodou 21,5 až 23,5 % oxidu křemičitého, 2 až 10 %, s výhodou 5 až 6 % hexafluorokřemičitanu disodného, 2 až 6 %, s výhodou 3 až 4 % hydroxidu lithného, 0 až 5 %, s výhodou 2 až 3 % hmotnosti chloridu sodného, 4 až 16 %, s výhodou 6 až 8 % oxidu, nebo a-

monné soli, nebo soli alkalického kovu, nebo soli alkalických zemin šestimocného molybdenu nebo šestimocného wolframu a 3 až 20 %, s výhodou 8 až 14 % oxidu chromitého, nebo sloučeniny chromu, poskytující kalcinací oxid chromitý, jejím zahříváním rychlostí 2 až 30 °C/min, s výhodou rychlostí 7 až 15 °C/min na teplotu 650 až 900 °C, s výhodou na teplotu 700 až 800 °C, s výdrží alespoň 0,5 h, s výhodou 1 až 3 h na této teplotě, promytím výpalku vodou, nebo s výhodou zředěnou minerální kyselinou a případně přežíháním při teplotě 1 200 až 1 500 °C, s výhodou při teplotě 1 250 až 1 350 °C.