



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240733
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 11 10 84
(21) (PV 7716-84)

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 08 87

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

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE

(54) Směs pro přípravu žlutého keramického pigmentu zirkonového typu

1

2

Příprava žlutého pigmentu zirkonového typu s příměsí praseodymu, za teplot 640 až 670 °C, tj. o 100 až 500 °C nižších, než jsou teploty doposud používané, je umožněna složením výchozí směsi, která vedle základních výchozích oxidů (zirkoničitého a křemičitého) a barvicího oxidu praseodymu (respektive sloučeniny praseodymu, která kalcinací na oxid přechází) obsahuje hydroxid lithný, hexafluorokřemičitan disodný, heptamolybdenan hexaamonný (respektive molybdenan sodný nebo oxid molybdenový) a chlorid sodný.

Pigment je vhodný k vybarvování keramických glazur s teplotou aplikace okolo 1300 °C. Vynález je použitelný v keramickém průmyslu, kde by umožnil přípravu kvalitního žlutého pigmentu za energeticky výhodných podmínek.

Vynález se týká směsi pro přípravu žlutého keramického pigmentu zirkonového typu, umožňující syntézu pigmentu při teplotách nižších, než jsou teploty používané u dosavadních směsí.

Základem žlutého keramického pigmentu zirkonového typu je syntetický křemičitan zirkoničitý se strukturou odpovídající minerálu zirkonu. V ní jsou zabudovány ionty čtyřmocného praseodymu, jako substituční nenabitě poruchy na místě zirkonia — $\text{Pr}^{\text{x}}_{\text{Zr}}$.

Dodávají syntetizovaným jinak bezbarvým mikrokrystallům křemičitanu výrazné žluté zabarvení. Pigment se vyznačuje vysokou chemickou a tepelnou stálostí. Připravuje se výpalem směsi obsahující oxid zirkoničitý a křemičitý, dále zpravidla alkalické halogenidy, jako mineralizátory a oxid praseodymu, eventuálně sloučenin, které jej při kalcinaci poskytují (dusičnan, šťavelan).

Výpal těchto směsí je třeba provádět na teploty 750 až 1150 °C, přičemž k přípravě kvalitního pigmentu je nejčastěji třeba pracovat s teplotou výpalu nad 900 °C. Pigment je vhodný pro aplikaci do keramických glazur, které vybarvuje do žlutého odstínu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že směs pro přípravu žlutého keramického pigmentu zirkonového typu na bázi oxidu zirkoničitého, oxidu křemičitého, chloridu sodného a oxidu (respektive dusičnanu, šťavelanu) praseodymu obsahuje (hmot. %): 53 až 59 % oxidu zirkoničitého, 24 až 27 % oxidu křemičitého, 0,5 až 3 % chloridu sodného, 2 až 5 % oxidu praseodymu (vzorce Pr_6O_{11}), respektive 3,7 až 9,2 % dusičnanu praseodymu [vzorce $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$], nebo 2,9 až 7,3 % šťavelanu praseodymu [vzorce $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$], a dále 4,5 až 7 % hexafluorokřemičitanu disodného, 2,2 až 4 % hydroxidu lithného (vzorce $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) a 3 až 7 % heptamolybdenanu hexaamonného [vzorce $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$], respektive 4,1 až 9,6 % molybdenanu sodného (vzorce $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) nebo 2,5 až 5,8 % oxidu molybdenového (vzorce MoO_3).

S výhodou potom směs obsahuje (hmot. proc.): 55 až 57 % oxidu zirkoničitého, 25 až 26 % oxidu křemičitého, 1 až 2 % chloridu sodného, 3 až 4 % oxidu praseodymu (vzorce Pr_6O_{11}), respektive, 5,5 až 7,4 % dusičnanu praseodymu [vzorce $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$] nebo 4,4 až 5,8 % šťavelanu praseodymu [vzorce $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$] a dále 5,5 až 6 % hexafluorokřemičitanu disodného, 2,9 až 3,3 proc. hydroxidu lithného (vzorce $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) a 3 až 4 % heptamolybdenanu hexaamonného [vzorce $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$], respektive 4,1 až 5,5 % molybdenanu sodného (vzorce $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) nebo 2,5 až 3,3 % oxidu molybdenového (vzorce MoO_3).

Uvedené složky se za sucha promísí a směs se vypaluje na teploty 640 až 670 °C po dobu 1 až 3 h (podle druhu použitého oxidu zirkoničitého). Při kalcinaci směsi nejprve přechází sloučenina praseodymu na oxid praseodymitý (vzorce Pr_2O_3). Dále rea-

guje hydroxid lithný s hexafluorokřemičitanem disodným za uvolňování lithných a fluoridových iontů, které mají silné mineralizační účinky. Z hexafluorokřemičitanu se uvolňuje křemičitá složka v podobě plynného tetrafluoridu křemičitého a také vzniká kapalná skelná fáze typu křemičitanu sodného. Ty jsou pohyblivými složkami a v počátku reakce uskutečňují přenos křemičité složky k zrnům ZrO_2 .

Rozbíhají tak mírně exotermní reakci vzniku křemičitanu zirkoničitého. Přispívá k tomu i voda uvolňovaná v podobě vodní páry z hydroxidu lithného (eventuálně molybdenanu). Ta umožňuje přechod částí fluoridových iontů na fluorovodík, který také působí na povrch zrn oxidu zirkoničitého a křemičitého a podporuje tak jejich vstup do reakce. Dále se velmi výrazně uplatňuje přítomný oxid molybdenový, respektive molybdenan. U nich totiž při teplotách nad 500 °C dochází k přechodu Mo^{VI} na Mo^{IV} za uvolňování aktivního kyslíku. Tento kyslík má silné mineralizační účinky a dále snižuje teplotu reakce vzniku křemičitanu. Přispívá také k převedení praseodymu do čtyřmocného stavu. Tento se potom zabudovává do vznikající zirkonové struktury pigmentu jako substituční nenabitá porucha na místě zirkonia — $\text{Pr}^{\text{x}}_{\text{Zr}}$, která způsobuje výrazné žluté zabarvení zirkonových mikrokrystallů. Ionty čtyřmocného molybdenu se přitom také zabudovávají do vznikající zirkonové struktury pigmentu a také jako substituční nenabitě poruchy na místě zirkonia — $\text{Mo}^{\text{x}}_{\text{Zr}}$.

Tato porucha však nezpůsobuje znatelné zabarvení a neruší výsledný žlutý barevný odstín pigmentu. Výpalek lze po zchladnutí ještě vyloužit vodou za horka, k odstranění vodorozpustných podílů. Vzhledem k vytěkání některých složek při výpalu, jsou však tyto podíly poměrně malé a operace loužení není nutná. Získaný pigment se použije k vybarvování keramických glazur, včetně druhů s vysokou teplotou glazování (okolo 1300 °C), do žlutého odstínu.

Vynález je výhodný tím, že k přípravě žlutého keramického pigmentu zirkonového typu používá teplot výpalu o 100 až 500 °C nižších, než je tomu u způsobů doposud používaných. Kvalita pigmentu, z hlediska barevného odstínu a stupně zreagování na křemičitan širkoničitý, je přitom srovnatelná eventuálně vyšší. Výpalek není „zředěn“ nežádoucími složkami a nemusí se před aplikací do glazury provádět jeho loužení. Vysoká stabilita pigmentu dovoluje jeho použití i do glazur s teplotou glazování okolo 1300 °C.

V dalším jsou potom uvedeny příklady provedení:

Příklad 1

11,2 g oxidu zirkoničitého (ZrO_2 — čist-

těný minerál baddeleyit], 5,2 g oxidu křemičitého (SiO_2), 1,2 g hexafluorokřemičitanu disodného (Na_2SiF_6), 0,6 g hydroxidu lithného ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 0,4 g chloridu sodného (NaCl), 0,7 g oxidu praseodymu (Pr_6O_{11}) a 0,7 g heptamolybdenanu hexaamonného $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ bylo smícháno za sucha a zahříváno rychlostí 10 °C/min na teplotu 640 °C; tato teplota byla udržována po dobu 2 h. Po zchladnutí a rozetření výpalku byl získán pigment obsahující 81 % křemičitanu zirkoničitého, použitelný k vybarvování keramických glazur do žlutého odstínu, včetně glazur s teplotou aplikace okolo 1 300 °C.

Příklad 2

20 g oxidu zirkoničitého (syntetický ZrO_2), 8,8 g oxidu křemičitého (SiO_2), 2 g hexafluorokřemičitanu disodného (Na_2SiF_6), 1,1 g hydroxidu lithného ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 0,8 gramu chloridu sodného (NaCl), 1,1 g dusičnanu praseodymu $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3]$, 2,2 g oxi-

du molybdenového (MoO_3) bylo smícháno za sucha a zahříváno rychlostí 15 °C/min na teplotu 670 °C; tato teplota byla udržována po dobu 3 h. Po zchladnutí a rozetření výpalku byl získán pigment obsahující 78 proc. křemičitanu zirkoničitého použitelný jako u příkladu 1.

Příklad 3

55 g oxidu zirkoničitého (ZrO_2 — čistěný minerál baddeleyit), 25 g oxidu křemičitého (SiO_2), 5,5 g hexafluorokřemičitanu disodného (Na_2SiF_6), 3 g hydroxidu lithného ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 1 g chloridu sodného (NaCl), 5,5 g šfavelanu praseodymu $[\text{Pr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ a 5 g molybdenanu sodného ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bylo smícháno za sucha a zahříváno rychlostí 10 °C/min na teplotu 650 °C; tato teplota byla udržována po dobu 3 h a po zchladnutí byl výpalek vyloužen za horka vodou. Získaný pigment obsahoval 83 % křemičitanu zirkoničitého a je použitelný jako u příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Směs pro přípravu žlutého keramického pigmentu zirkonového typu na bázi oxidu zirkoničitého, oxidu křemičitého, chloridu sodného a oxidu nebo dusičnanu nebo šfavelanu praseodymu, vyznačená tím, že obsahuje hmotnostně 53 až 59 % oxidu zirkoničitého, 24 až 27 % oxidu křemičitého, 0,5 až 3 % chloridu sodného, 2 až 5 % oxidu praseodymu vzorce Pr_6O_{11} nebo 3,7 až 9,2 % dusičnanu praseodymu vzorce $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ nebo 2,9 až 7,3 % šfavelanu praseodymu vzorce $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ a dále 4,5 až 7 proc. hexafluorokřemičitanu disodného, 2,2 až 4 % monohydrátu, hydroxidu lithného a 3 až 7 % heptamolybdenanu hexaamonného vzorce $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nebo 4,1

až 9,6 % dihydrátu molybdenanu sodného nebo 2,5 až 5,8 % oxidu molybdenového.

2. Směs podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje hmot. 55 až 57 % oxidu zirkoničitého, 25 až 26 % oxidu křemičitého, 1 až 2 % chloridu sodného, 3 až 4 % oxidu praseodymu vzorce Pr_6O_{11} nebo 5,5 až 7,4 % dusičnanu praseodymu vzorce $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ nebo 4,4 až 5,8 % šfavelanu praseodymu vzorce $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ a dále 5,5 až 6 % hexafluorokřemičitanu disodného, 2,9 až 3,3 monohydrátu hydroxidu lithného a 3 až 4 % heptamolybdenanu hexaamonného vzorce $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nebo 4,1 až 5,5 % dihydrátu molybdenanu sodného nebo 2,5 až 3,3 oxidu molybdenového.