

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(22) Přihlášeno 04 09 84
(21) [PV 6643-84]

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 08 87

240724
(11) (B1)

(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) Způsob přípravy modrozeleného keramického pigmentu zirkonového typu

1

2

Způsob přípravy modrozeleného keramického pigmentu, jehož základem je křemičitan zirkoničitý se zirkonovou strukturou a jehož každá částice je vybarvená do výsledného modrozeleného odstínu.

Výchozí směs obsahuje vedle chromoforu v podobě vanadičných iontů, také ionty molybdenové. Odstín lze regulovat vzájemným poměrem molybdenových a vanadičných iontů ve výchozí směsi.

Pigment je vhodný k vybarvování keramických glazur, včetně vysokoteplotních, do modrozeleného barevného odstínu.

Vynález se týká způsobu přípravy modrozeleného keramického pigmentu zirkonového typu. Umožňuje syntézu pigmentu v barevném odstínu, který byl dosud dosahován mísením dvou odděleně připravených pigmentů různých odstínů — modrého a zeleného.

K nejkvalitnějším keramickým pigmentům patří pigmenty zirkonového typu. Stabilní a intenzivně zbarvený modrý zirkonový pigment je znám. Přitom, vzhledem k nutnosti mísení pigmentů při přípravě modrozeleného odstínu, je třeba k zajištění dobré homogenity a reprodukovatelnosti barevného odstínu v glazuře, aby oba pigmenty byly stejného typu. Příprava stabilního a dostatečně barevně sytého zeleného pigmentu čistě zirkonového typu však není dosud vyřešena.

Při přípravě modrého keramického pigmentu zirkonového typu se vychází ze směsi, obsahující zpravidla ve stechiometrickém poměru oxid zirkoničitý a křemičitý, chromofor v podobě vanadičnanu amonného nebo oxidu vanadičného a mineralizátor, kterým jsou nejčastěji alkalické halogenidy. Výpalem této směsi vzniká pigment tvořený mikrokrystalky křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou. Jsou zbarveny ionty vanadu, které jsou ve čtyřmocné formě jako substituční nenabitě poruchy na místě zirkonia (V_{Zr}^x), do sytého modrého barevného odstínu. Mísením tohoto pigmentu s pigmentem stabilního a sytého zeleného barevného odstínu a aplikace jejich směsi do glazury by bylo možné dosáhnout modrozeleného zbarvení. Známý je zelený pigment zirkonového typu, při jehož přípravě se opět vychází ze směsi základních výchozích oxidů — zirkoničitého a křemičitého — mineralizátoru a chromoforu, kterým je nejčastěji oxid chromitý nebo sloučenina chromu, která na oxid při výpalu směsi přechází. Při tvorbě zirkonových mikrokrystalků potom do nich částicky zbarveného oxidu chromitého „vzrůstají“ (jsou jimi obalovány) a dodávají jim zelené zbarvení. Intenzita zeleného odstínu, způsobená těmito zirkonovými částicemi, které jsou dostatečně stabilní při aplikaci do vysokoteplotních glazur, je však poměrně nízká. Známá je také příprava zeleného pigmentu výpalem směsi oxidů zirkoničitého, křemičitého a vanadičného na vysoké teploty 1 200 až 1 500 °C, přičemž směs částečně zreaguje na křemičitan zirkoničitý. Stupeň zreagování je však nízký, a tím je nízká i stabilita pigmentu při aplikaci do roztavené glazury. Jde o směsný pigment, obsahující částice křemičitanu zbarvené modře a částice oxidu zirkoničitého s povrchově naabsorbovanými oxidy vanadu, které mají zbarvení žluté. Výsledný odstín je potom zelený, avšak právě žlutě zbarvená složka pigmentu je v glazuře méně stabilní.

Vynález umožňuje přípravu stabilního keramického pigmentu zirkonového typu, in-

tenzivně zbarveného do modrozeleného odstínu nikoliv jako směs dvou pigmentů, ale jako pigmentu jednoho, jehož každá částice je samostatně zbarvená do výsledného odstínu. Podstata přípravy pigmentu podle vynálezu spočívá v tom, že se smísením jednotlivých složek za sucha připraví výchozí směs, obsahující hmot. 47 až 56 % oxidu zirkoničitého, 21 až 25,5 % oxidu křemičitého, 4 až 8 % hexafluorokřemičitanu sodného, 2 až 3,5 % hydroxidu lithného (vzorce $LiOH \cdot H_2O$), 1 až 2,8 % chloridu sodného, 4 až 8 % vanadičnanu amonného nebo 3,1 až 6,2 % oxidu vanadičného a 4 až 15 % molybdenanu amonného [vzorce $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$] nebo 3,2 až 12,2 % oxidu molybdenového, s výhodou potom připravená směsí 50 až 53 % oxidu zirkoničitého, 22,5 až 24 % oxidu křemičitého, 5,5 až 6,5 % hexafluorokřemičitanu sodného, 2,5 až 3,1 hydroxidu lithného (vzorce $LiOH \cdot H_2O$), 1,6 až 2,2 % chloridu sodného, 4,5 až 6 % vanadičnanu amonného nebo 3,5 až 4,7 % oxidu vanadičného a 5 až 9 % molybdenanu amonného [vzorce $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$] nebo 4 až 7,3 % oxidu molybdenového. Tato směs se vypaluje rychlostí 3 až 20 °C/min na teplotu 600 až 850 °C, s výdrží na této teplotě po dobu 1 až 4 h (podle teploty v uvedeném intervalu, podle druhu použitého oxidu zirkoničitého a podle obsahu molybdenových iontů ve směsi). Při kalcinaci dochází k silnému mineralizačnímu působení hydroxidu lithného, hexafluorokřemičitanu sodného a chloridu sodného. Z molybdenanu amonného nebo oxidu molybdenového se od teploty 500 °C uvolňuje aktivní kyslík, který má také silné mineralizační účinky. To umožňuje reakci tvorby křemičitanu zirkoničitého se zirkonovou strukturou již při relativně nízké teplotě výpalu. Stejně tak přechází vanad z vanadičnanu, respektive oxidu vanadičného do čtyřvalentního stavu, také za uvolňování aktivního kyslíku. Vanadičité a molybdeničité ionty se potom zachycují ve struktuře vznikajícího křemičitanu, jako substituční nenabitě poruchy na místě zirkonia — V_{Zr}^x , Mo_{Zr}^x . Porucha V_{Zr}^x způsobuje intenzivní modré zbarvení mikrokrystalků křemičitanu, kdežto porucha Mo_{Zr}^x je nebarevná a na barevném odstínu se v této fázi přípravy pigmentu nijak neprojevuje. Po skončení výpalu se výpalek promyje vodou za horka, s výhodou potom zředěnou minerální kyselinou za horka. Tím se odstraní především alkalické složky výpalku, které by při dalším tepelném zpracování pigmentu podle vynálezu mikrokrystalky křemičitanu rozkládaly. Promytý pigment se potom přežihá při teplotě vyšší než 1 200 °C po dobu alespoň 10 min; pro použití do glazur s teplotou glazování vyšší než 1 200 °C se s výhodou tento přežah pigmentu neprovádí. Při teplotě vyšší než 1 200 °C dochází k přechodu části modře barvicích nenabitých poruch V_{Zr}^x na kladně nabitě po-

ruchy typu V_{Zr} , které dávají křemičitanu zelený barevný odstín. Výsledkem je potom modrozelený odstín zirkonových mikrokrystalků a tedy modrozelený pigment. Změnu náboje poruch způsobených ionty vanadu, umožňují právě ionty molybdenu, přítomné také jako poruchy ve struktuře křemičitanu. Podle vzájemného poměru vanadičných a molybdenových iontů ve výchozí směsi lze měnit modrozelený odstín pigmentu.

V dalším jsou potom uvedeny výhody přípravy pigmentu podle vynálezu.

Vynález umožňuje přípravu kvalitního, tepleně a chemicky vysoce stabilního keramického pigmentu zirkonového typu, intenzivně zbarveného do modrozeleného odstínu. Přitom je každý mikrokrystalek pigmentu samostatně zbarvený do výsledného odstínu. Nejde tedy o směs pigmentů a tak je při aplikaci zajištěna homogenita vybarvení glazur. Stupeň zreagování pigmentu na křemičitan zirkoničitý je vysoký. Měněním vzájemného poměru Mo_{VI} a V_V iontů ve výchozí směsi lze měnit i barevný odstín pigmentu od převládajícího modrého, přes modrozelený až k převládajícímu zelenému. Teplota výpalu výchozí směsi, a tím i tvorba vlastního křemičitanu je vzhledem k obsahu mineralizujících složek poměrně nízká; při použití pigmentu do vysokoteplotních glazur, s teplotou glazování nad 1200 stupňů Celsia není třeba provádět jeho samostatný přezah (nad teplotu 1200 °C).

Příklad 1

100 g oxidu zirkoničitého (ZrO_2 — čistě-

ný minerál baddeleyit), 45 g oxidu křemičitého (SiO_2), 11,6 g hexafluorokřemičitanu sodného (Na_2SiF_6), 5,4 g hydroxidu lithného ($LiOH \cdot H_2O$), 3,7 g chloridu sodného ($NaCl$), 10,7 g vanadičnanu amonného (NH_4VO_3) a 12,6 g oxidu molybdenového (MoO_3) bylo smícháno za sucha a vypalováno v peci s náběhem 10 °C/min při teplotě 700 °C po dobu 2 h. Výpalek byl loužen za horka kyselinou chlorovodíkovou. Po oddělení dekantací a promytí vodou byl usušený pigment, obsahující 88 % křemičitanu zirkoničitého, zbarveného modře, přezíhán na teplotu 1300 °C po dobu 20 minut. Byl získán modrozelený pigment, použitelný k vybarvení keramických glazur, s libovolnou teplotou glazování, do modrozeleného barevného odstínu.

Příklad 2

20 g oxidu zirkoničitého (syntetický ZrO_2), 9 g oxidu křemičitého (SiO_2), 1,8 g hexafluorokřemičitanu sodného (Na_2SiF_6), 0,8 g hydroxidu lithného ($LiOH \cdot H_2O$), 0,6 g chloridu sodného ($NaCl$), 1,4 g oxidu vanadičného (V_2O_5) a 2,2 g molybdenanu amonného [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$] bylo smícháno za sucha a vypalováno v peci s náběhem 15 °C/min při teplotě 650 °C, po dobu 3 h. Výpalek byl loužen za horka vodou a po oddělení filtrací byl získán modře zbarvený pigment, obsahující 85 % křemičitanu zirkoničitého, použitelný přímo k vybarvování vysokoteplotních keramických glazur (s teplotou glazování nad 1200 °C) do modrozeleného barevného odstínu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy modrozeleného keramického pigmentu zirkonového typu, vyznačující se tím, že výchozí směs připravená za sucha smísením hmotnostně 47 až 56 % oxidu zirkoničitého, 21 až 25,5 % oxidu křemičitého, 4 až 8 % hexafluorokřemičitanu sodného, 2 až 3,5 % monohydrátu hydroxidu lithného, 1 až 2,8 % chloridu sodného, 4 až 8 % vanadičnanu amonného nebo 3,1 až 6,2 procent oxidu vanadičného a 4 až 15 % molybdenanu amonného (vzorce $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$), nebo 3,2 až 12 % oxidu molybdenového, s výhodou potom připravená smísením 50 až 53 % oxidu zirkoničitého, 22,5 až

24 % oxidu křemičitého, 5,5 až 6,5 % hexafluorokřemičitanu sodného, 2,5 až 3,1 % monohydrátu hydroxidu lithného, 1,6 až 2,2 procent chloridu sodného, 4,5 až 6 % vanadičnanu amonného nebo 3,5 až 4,7 % oxidu vanadičného a 5 až 9 % molybdenanu amonného (vzorce $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$) nebo 4 až 7,3 % oxidu molybdenového se vypaluje rychlostí 3 až 20 °C/min na teplotu 600 až 850 °C, s výdrží po dobu 1 až 4 h na této teplotě, promyje se za horka, s výhodou zředěnou minerální kyselinou a popřípadě se přezíhá při teplotě vyšší než 1200 °C po dobu alespoň 10 min.